



Compréhension des mécanismes de (dé)lithiation et de dégradation d'électrodes de silicium pour accumulateur Li-ion et étude de facteurs influents

Etienne Radvanyi

► To cite this version:

Etienne Radvanyi. Compréhension des mécanismes de (dé)lithiation et de dégradation d'électrodes de silicium pour accumulateur Li-ion et étude de facteurs influents. Matériaux. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENI005 . tel-01127946

HAL Id: tel-01127946

<https://theses.hal.science/tel-01127946>

Submitted on 9 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Ingénierie-matériaux mécanique énergétique
environnement procédés production**

Présentée par

Etienne RADVANYI

Thèse dirigée par **Didier MARSACQ** et
codirigée par **Séverine JOUANNEAU SI LARBI** et
coencadrée par **Willy PORCHER** et **Eric DE VITO**

préparée au sein du **Laboratoire Conception Prototypage
Batteries**
dans l'École Doctorale IMEP²

Compréhension des mécanismes de (dé)lithiation et de dégradation d'électrodes de silicium pour accumulateur Li-ion et étude de facteurs influents

Thèse soutenue publiquement le **6 février 2014**
devant le jury composé de :

Monsieur Bernard LESTRIEZ

Maître de conférence IMN Nantes, Rapporteur

Monsieur Rémi DEDRYVERE

Professeur IPREM Pau, Rapporteur

Monsieur Jean-Marie TARASCON

Professeur Collège de France, Président

Madame Fannie ALLOIN

Directeur de Recherche, LEPMI CNRS, Membre

Monsieur Sylvain FRANGER

Maître de conférence ICMMO Paris Sud, Membre

Monsieur Jean SCOYER

Ingenieur Umicore, Membre

Monsieur Eric DE VITO

Ingénieur Chercheur CEA Grenoble, Membre

Madame Séverine JOUANNEAU SI LARBI

Ingénieur Chercheur CEA Grenoble, Membre



Remerciements

Ma soutenance de thèse a eu lieu la semaine dernière, déjà, après trois années formidables qui sont passées à une vitesse folle. Je tiens tout d'abord à remercier le CEA, en particulier l'INSTN qui a financé ma thèse ainsi que Didier Marsacq, Florence Lambert puis Laurent Antoni qui m'ont accueilli au sein du DEHT/LITEN.

J'aimerais vivement remercier Rémi Dedryvère et Bernard Lestriez qui ont accepté de rapporter mon manuscrit de thèse. Leurs lecture approfondie et analyse du mémoire ont permis d'en améliorer sensiblement la qualité. Je suis également très reconnaissant à Fannie Alloin et Jean Scoyer pour avoir consacré du temps à lire le manuscrit et jugé ce travail. Enfin, j'ai été honoré par la présence de Jean-Marie Tarascon en tant que président du jury.

Si ces trois années ont été si formidables, c'est d'abord grâce à mes encadrants. En premier lieu, je tiens à remercier ma directrice de thèse, Séverine Jouanneau qui m'a accueilli au sein du Laboratoire Conception et Prototypage de Batteries. Séverine a été présente tout au long de cette aventure ; son encadrement et ses conseils, toujours précieux et constructifs, ont été essentiels au bon déroulement de ce doctorat. Merci pour tout ! J'aimerais également remercier très chaleureusement mes co-encadrants : Eric De Vito et Willy Porcher. Tous les deux m'ont accompagné et conduit au quotidien durant ces trois années ; grâce à eux, le travail a été un véritable plaisir, j'espère que nous nous reverrons très prochainement devant un match de rugby ou bien sur une planche de Wake Board ! Un très grand merci également à mon quatrième encadrant non officiel mais tellement important, Sylvain Franger. Ce fut un vrai bonheur de travailler avec toi tant sur le plan scientifique que sur le plan humain, à très bientôt au MayFlower autour d'une petite Kwak !

J'aimerais également remercier toutes les personnes qui ont contribué à ce travail. Merci d'abord à Philippe Desbois, Jean-François Colin, Julien Danet et Olivier Sicardy pour leur aide précieuse concernant la réalisation/caractérisation de ces têtus alliages Li_xSi ! Un grand merci également à Kenza Ayche, Warda Hadouchi, Mélanie Bancelin, Christophe Vincens et Cédric Haon pour notre super boulot sur les domaines de lithiation du silicium. Merci à Alexandre Montani et Donatien Robert pour le magnifique travail sur les coupes FIB des électrodes, merci à Stéphane Sigrist et Hervé Denis pour les mesures de porosimétrie mercure. Un grand merci enfin à Jean-Sébastien Bridel et Kristof Van Havenberg pour les études impédancemétriques et l'interprétation de cet étrange phénomène inductif.

Je suis très ému à l'idée de quitter tous mes supers collègues que j'ai côtoyés durant ces trois années dans les laboratoires du CEA et en dehors. Je pense en particulier aux Queens Caroles, à Dan, aux soirées Ligue des Champions avec Djamel et Pierre F., à nos trop chouettes secrétaires Kim, Joëlle et M.C., aux Séb M. et P., à Marc B., à Loïc (soirée Callejon à Arcachon !), à Jean-Fred, à Cyril l'Apéro, aux Séb L, à Laura, à Lise, Claude C., Greg, Vincent, Adrianna, à Fred F., à J. B., Aurore, Sarine, Sylvie, Mélanie A., à Jérémy, Clément, Philippe A., Vassiliy et Irina (we should have spoken russian together !), à Marlène, à mes ex-colocs de bureau : Sonia et Lorène, à Luca Toni, aux tout prochains papa et maman Thibaut et Elise, à Mélody, à Lionel, aux Barbaras, à Aurélien, Xavier, Virginie, Ségolène, Hanna, Léa, *etc.* et tous ceux qui font que le C2 est un endroit vraiment stylé. Merci également à la bande du D2A : Yvan, Mike, Joss, Gillou (coinche, dispo ?), aux Florences, à Julien B., Nelly, Nico, Guillaume (au top le champagne et le côtes de nuit !), Marc F., Orlane, Delphine, Fred M., Vincent M., ... Un grand merci également à tous mes collègues et amis du C4 : Coralie, Séb S., Olivier M., le tout nouveau papa Marc B., Sophie C., Dane, Dominique, Olivier, Jérémy, Nico M., J. F., Côme, le néo bordelais Gunay, Marianne, Fred de W., Pierre J. (t'as lancé le café ☺ ?), Flo M., *etc.* J'espère qu'on se reverra très bientôt ! Merci également à toutes les personnes que j'ai rencontrées sur la PFNC et qui m'ont toujours réservé un accueil très chaleureux : Olivier, Eugénie, Julien, Alain, Denis, ...

Mon expérience grenobloise n'aurait pas été un tel bonheur si vous n'aviez pas été là : mes deux colocs trop géniaux : Pedr' et Dodo, Florie, Tom Tom (merci à vous quatre pour cette ultime répète), Mayousse, Edgard, Obi et Aurélie (je pense que je vais bientôt resquatter chez vous !), Bugs', Barch', Vincenze, Benj' et Hélène, Pietri, Charlie, Walus, Chouille, Binouze ; vous êtes trop darons, les BG !

J'aimerais également vivement remercier ma famille, en particulier mes parents, mes grands-parents et Chico ! Merci d'avoir toujours été là pour moi.

Enfin, un grand merci à ma princesse, Eugénie.

Table des matières

ABBREVIATIONS	5
INTRODUCTION GENERALE	7
I- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	11
I-1. Le silicium, un matériau d'électrode négative prometteur pour accumulateur Li-ion	11
I-1-1. La technologie Li-ion	11
I-1-2. Les matériaux actifs d'électrode négative	13
I-2. Les mécanismes de (dé)lithiation du silicium	17
I-2-1. Transformations structurales du silicium lors du cyclage	17
I-2-1-1. La structure cristallographique du silicium	17
I-2-1-2. Le système Li-Si	18
I-2-1-3. Cyclage électrochimique du silicium	18
I-2-2. Caractérisation des mécanismes de (dé)lithiation du silicium à l'échelle de l'électrode	21
I-2-3. Caractérisation des mécanismes de (dé)lithiation du silicium à l'échelle de la particule	24
I-2-4. Conclusion	27
I-3. Mécanismes de dégradation et voies d'amélioration des performances électrochimiques d'électrodes de silicium	28
I-3-1. Le matériau actif	28
I-3-1-1. Conséquences des changements volumiques	28
I-3-1-2. Taille et morphologie des particules	29
I-3-1-3. Matériaux composites	31
I-3-1-4. Conditions de cyclage	33
I-3-2. L'électrode	33
I-3-2-1. Conséquences des changements volumiques	33
I-3-2-2. Le liant	34
I-3-2-3. L'agent conducteur	36
I-3-2-4. Le collecteur de courant	36
I-3-3. La Solid Electrolyte Interphase	37
I-3-3-1. Composition	37
I-3-3-2. Conséquences des changements volumiques	39
I-3-3-3. Les nanostructures	40
I-3-3-4. L'électrolyte	41
I-3-4. Les oxydes de silicium	43
I-3-5. Conclusion	44
I-4. Plan des travaux de thèse	46
II- ETUDE DES MECANISMES DE (DE)LITHIATION DU SILICIUM PAR SPECTROSCOPIE DES ELECTRONS AUGER (AES)	47

II-1. AES, une nouvelle approche pour l'étude des alliages Li-Si	47
II-1-1. Principes et caractéristiques de l'analyse AES	47
II-1-1-1. Principes de l'analyse Auger	47
II-1-1-2. Caractéristiques de la technique AES	50
II-1-2. Justification de la démarche	51
II-1-2-1. Etudes d'alliages métalliques par AES	51
II-1-2-2. La technique AES dans le domaine des accumulateurs Li-ion	53
II-1-3. Caractérisation AES du silicium et du lithium	54
II-1-3-1. Films de SiO ₂ / Si	55
II-1-3-2. Li métal	57
II-1-4. Synthèse d'alliages Li-Si cristallins	58
II-1-4-1. Protocole de synthèse des alliages Li _k Si	59
II-1-4-2. Caractérisation par DRX	60
II-1-5. Caractérisation AES des alliages Li-Si	61
II-1-5-1. Exemple de l'alliage Li ₂₂ Si ₅	62
II-1-5-2. Calcul des Facteurs de Sensibilité Relatifs dans les Alliages de Référence	66
II-1-5-3. Influence de la tension de travail	68
II-1-5-4. Evolution des alliages Li-Si lors de l'analyse	69
II-1-6. Conclusion	70
II-2. Application de la technique AES à l'étude des mécanismes de (dé)lithiation du silicium	71
II-2-1. Systèmes électrochimiques étudiés	71
II-2-1-1. Matériaux actifs	71
II-2-1-2. Formulation de l'électrode et conditions de cyclage	74
II-2-2. Mécanismes de lithiation pour la première décharge	74
II-2-2-1. Silicium micrométrique	74
II-2-2-2. Silicium nanométrique	84
II-2-3. Délithiation et cycles suivants	87
II-2-3-1. Première délithiation	87
II-2-3-2. Deuxième lithiation	91
II-2-3-3. Bilan	93
II-2-4. Perspectives d'étude	95
II-3. Conclusion	97
 III- ETUDE DES MECANISMES DE DEGRADATION D'UNE ELECTRODE DE SILICIUM NANOMETRIQUE	 99
III-1. Etude du premier cycle électrochimique par XPS et AES	99
III-1-1. Système électrochimique	100
III-1-2. Etude croisée XPS-AES	102
III-1-2-1. Résultats des analyses	102
III-1-2-2. Electrode A - état initial	104
III-1-2-3. Electrode B - capacité lithiée 360 mAh.g ⁻¹ / potentiel 0,08 V	106
III-1-2-4. Electrode C - capacité lithiée 3800 mAh.g ⁻¹ / potentiel 0,005 V	108
III-1-2-5. Electrode D – capacité lithiée 0 mAh.g ⁻¹ / potentiel 1,2 V	110
III-1-2-6. Discussion	112
III-2. Etude du système par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	116
III-2-1. Généralités	116
III-2-2. Conditions expérimentales	119
III-2-2-1. Montage utilisé	119

III-2-2-2. Conditions d'analyses et traitement des spectres	120
III-2-3. Etude du deuxième cycle électrochimique	120
III-2-4. Interprétation de la boucle inductive	126
III-2-4-1. Proposition de deux modèles	126
III-2-4-2. Influence du régime de cyclage	127
III-2-4-3. Influence de la température	127
III-2-4-4. Influence de l'électrolyte	129
III-2-4-5. Modèle et circuit électrique équivalent	130
III-2-5. Bilan	134
III-3. Vieillessement du système électrochimique lors du cyclage	134
III-3-1. Impact du premier cycle électrochimique sur les performances de l'électrode	134
III-3-2. Performances électrochimiques	137
III-3-3. Observation par MEB de la surface de l'électrode	139
III-3-4. Caractérisation par XPS	140
III-3-5. Caractérisation par AES	141
III-3-6. Observation par MEB de la tranche de l'électrode	142
III-3-7. Mesures par porosimétrie mercure	144
III-3-8. Mesures par SIE	149
III-3-9. Discussion	152
III-3-9-1. Le matériau actif	152
III-3-9-2. La structure de l'électrode et les mécanismes de (dé)lithiation	153
III-3-10. Modèle de dégradation proposé	155
III-4. Conclusion	157
 IV- AMELIORATION DES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES D'ELECTRODES DE SILICIUM NANOMETRIQUE	 159
IV-1. Ajout de FEC dans l'électrolyte	159
IV-1-1. Résultats électrochimiques	160
IV-1-2. Caractérisation par XPS	161
IV-1-3. Mesures par SIE	163
IV-1-4. Bilan	165
IV-2. Domaines de lithiation préférentiels du silicium	166
IV-2-1. Justification de la démarche	166
IV-2-2. Etude d'une électrode cyclée dans un domaine de type β – exemple d'une capacité échangée de 1200 mAh.g ⁻¹	168
IV-2-2-1. Résultats électrochimiques	168
IV-2-2-2. Caractérisation par XPS	170
IV-2-2-3. Caractérisation par AES	171
IV-2-2-4. Mesures par SIE	172
IV-2-2-5. Discussion	177
IV-2-3. Bilan et perspectives	178
IV-3. Accumulateur Li-ion comprenant une électrode négative pré lithiée	180
IV-3-1. Problématique	180
IV-3-2. Etude de la réaction spontanée du lithium et du silicium	181
IV-3-3. Assemblages et performances électrochimiques d'accumulateurs Li-ion comprenant une électrode négative pré lithiée	186
IV-3-3-1. Résultats préliminaires : réalisation d'accumulateurs Li-ion en pile bouton	186

IV-3-3-2. Utilisation de l'acide polyacrylique (PAA) comme liant polymérique	188
IV-3-3-3. Assemblage d'un accumulateur Li-ion en sachet souple comprenant une électrode de silicium prélithiée et une électrode de référence	190
IV-3-3-4. Performances électrochimiques	192
IV-3-4. Conclusion et perspectives d'études	193
IV-4. Conclusion	196
CONCLUSION GENERALE	199
BIBLIOGRAPHIE	205
ANNEXES	213
RESUME / ABSTRACT	233

Abbreviations

AES : Auger Electron Spectroscopy

AFM : Atomic Force Microscopy

ARRSF : Alloy Reference Relative Sensitivity Factor

BET : Brunauer-Emmett-Teller

CMC : Carboxy Methyl Cellulose

DEC : Diethyl Carbonate

DFT : Density Functional Theory

DMC : Dimethyl Carbonate

DRX : Diffraction des Rayons X

EC : Ethylene Carbonate

FEC : Fluoroethylene Carbonate

FIB : Focused Ion Beam

ICP : Inductively Coupled Plasma

LPM : Libre Parcours Moyen

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique à Transmission

PAA : Polyacrylic Acid

PAI : Polyamide-Imide

PC : Propylene Carbonate

PERSF : Pure Element Relative Sensitivity Factor

Abbreviations

PDF : Pair Distribution Function

PVD : Physical Vapor Deposition

PVDF : Polyvinylidene Fluoride

RSF : Relative Sensitivity Factor

SBR : Styrene Butadiene Rubber

SEI : Solid Electrolyte Interphase

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy

TOF-SIMS : Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy

VC : Vinylene Carbonate

VGCF : Vapor Grown Carbon Fiber

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy

Nota : Toutes les valeurs des potentiels sont exprimées en V vs Li^+/Li

Introduction générale

Le stockage de l'énergie a été défini comme l'axe de recherche prioritaire des dix prochaines années par la Commission Innovation 2030, présidée par Anne Lauvergeon¹, dans son rapport remis au gouvernement français en octobre 2013, *Un principe et sept ambitions pour l'innovation*². En effet, le développement de dispositifs adaptés de stockage d'énergie est nécessaire non seulement pour supporter la pénétration du réseau électrique par des moyens de production intermittents de type éolien ou photovoltaïque, mais également pour permettre la substitution progressive des moteurs thermiques des véhicules par des moteurs hybrides et électriques. Parmi les différents dispositifs envisageables, le stockage par voie électrochimique est une des pistes les plus étudiées, les batteries présentant des performances intéressantes aussi bien pour des applications stationnaires que mobiles. La technologie Li-ion est la technologie d'accumulateur qui possède les densités d'énergie massique et volumique les plus importantes tout en garantissant un niveau de sécurité convenable (Figure 0-1). Ce sont l'apparition et le développement de ce type d'accumulateur au début des années 1990 qui ont permis la croissance phénoménale du marché de l'électronique portable (téléphones et ordinateurs portables, tablettes numériques, *etc.*) observée depuis, et amenée à se poursuivre au cours des prochaines années^{3,4,5}.

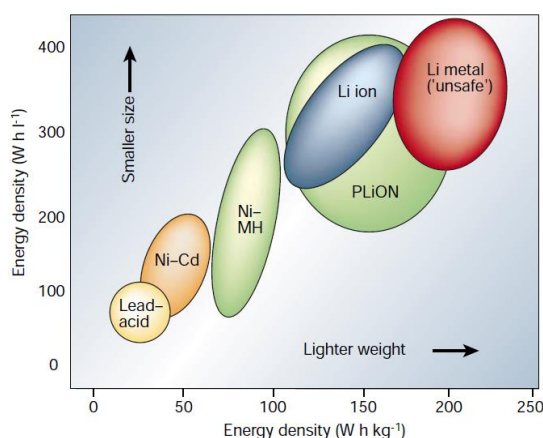


Figure 0-1. Densités d'énergie massique et volumique pour plusieurs technologies d'accumulateur⁶.

¹ Présidente d'AREVA de 2001 à 2011

² Le rapport est disponible à l'adresse : <http://www.elysee.fr/assets/pdf/Rapport-de-la-commission-Innovation-2030.pdf>

³ Goodenough, J. B. ; Park, K. –S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1167-1176

⁴ Goodenough, J. B. *Energy Environ. Sci.* **2013**, DOI: 10.1039/c3ee42613k

⁵ McKinsey, *Disruptive Technologies*, **2013**

⁶ Tarascon, J. –M. ; Armand, M. *Nature* **2001**, 414, 359-367

Si les performances électrochimiques des accumulateurs Li-ion commerciaux sont intéressantes, elles s'avèrent néanmoins insuffisantes, en termes de densité d'énergie et de coût, pour répondre aux besoins des futurs véhicules électriques qui visent, pour ~10 k€, une autonomie d'au moins 300 km en 2020, contre ~150 km aujourd'hui⁷. L'augmentation de cette densité d'énergie passe, entre autres, par le remplacement des matériaux actifs d'électrode employés actuellement par des matériaux disposant de capacités massique et / ou volumique plus élevées. Depuis 1991 et la commercialisation du premier accumulateur Li-ion par SONY®, le matériau actif d'électrode négative le plus largement utilisé est le graphite ; sa capacité spécifique, associée à la formation du composé LiC_6 , est égale à 372 mAh.g^{-1} . Le silicium, dont la capacité est estimée à 3580 mAh.g^{-1} , associée cette fois à l'obtention en fin de lithiation de l'alliage $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, est un des matériaux les plus prometteurs susceptibles de le remplacer. Cependant, les particules de silicium subissent, lors du cyclage, des variations volumiques très importantes ; ces changements de volume, à l'origine de plusieurs phénomènes (pulvérisation du matériau actif, décohésion de l'électrode, *etc.*) entraînent une dégradation très rapide des performances électrochimiques de l'électrode. Pour allonger cette durée de vie, de nombreuses études portant sur le matériau actif, le liant, *etc.* ont été réalisées depuis une quinzaine d'années et ont déjà permis une amélioration remarquable des performances. Cependant, la cyclabilité des électrodes de silicium reste insuffisante en vue d'une utilisation en accumulateur Li-ion.

C'est dans ce contexte que s'inscrit la thèse objet du présent manuscrit, réalisée au sein du Laboratoire Conception et Prototypage Batteries (CEA Grenoble – LITEN). En particulier, nous avons étudié (i) les mécanismes de (dé)lithiation du matériau actif qui conduisent aux variations volumiques des particules évoquées ci-dessus et (ii) les mécanismes de dégradation associés à ces changements de volume au cours du cyclage de l'électrode. Ce manuscrit s'articule en quatre chapitres.

Le premier chapitre est un état de l'art qui détaille :

- les différentes techniques de caractérisation utilisées jusqu'à présent pour étudier les processus de (dé)lithiation du silicium ainsi que les principaux résultats obtenus. Une amorphisation de la matière active est notamment mise en évidence, phénomène qui rend l'étude des alliages Li_xSi particulièrement délicate ;

⁷ Interview Dan Akerson, président General Motors, salon de l'automobile de Genève, **2013**, www.avem.fr

- les conséquences multiples, lors du cyclage, de ces changements volumiques à l'échelle des particules de silicium et de l'électrode ;
- les solutions envisagées dans la littérature pour limiter l'impact de ces variations volumiques et améliorer les performances électrochimiques des électrodes de silicium.

Dans le deuxième chapitre, une nouvelle approche, pour étudier les alliages Li_xSi et plus généralement les mécanismes de (dé)lithiation du silicium, est proposée : la spectroscopie des électrons Auger. Nous verrons comment cette technique de caractérisation de surface, qui bénéficie d'une excellente résolution spatiale (~ 10 nm), permet d'analyser la composition des particules.

Le troisième chapitre est consacré aux mécanismes de dégradation des performances électrochimiques d'une électrode de silicium nanométrique. En utilisant les résultats obtenus par différentes techniques de caractérisation, un modèle de dégradation est proposé. En particulier, une étude impédancemétrique, réalisée en collaboration avec l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay – Université Paris Sud, couplée à des analyses par MEB / FIB et porosimétrie mercure a permis de mettre en évidence l'évolution de la porosité de l'électrode lors du vieillissement et son impact sur la dégradation des performances.

Enfin, à partir de ce modèle de dégradation, nous avons choisi d'étudier, dans le quatrième chapitre, l'influence de deux paramètres : la composition de l'électrolyte et le « domaine de lithiation » du silicium ; ce dernier paramètre étant associé à la composition du matériau actif lors du cyclage. Finalement, une augmentation significative de la durée de vie a pu être obtenue pour un accumulateur Li-ion contenant une électrode de silicium.

I- Etude bibliographique

Cette revue bibliographique est divisée en trois sections. Le premier paragraphe est consacré à la description du fonctionnement d'un accumulateur Li-ion ainsi qu'à l'intérêt que peut représenter l'utilisation du silicium en tant que matériau actif d'électrode négative. Le deuxième détaille les mécanismes de (dé)lithiation du silicium qui conduisent à une variation importante du volume des particules. Enfin, le dernier paragraphe décrit les conséquences néfastes de ces changements volumiques sur les performances électrochimiques des électrodes à base de silicium et les pistes explorées pour les améliorer.

I-1. Le silicium, un matériau d'électrode négative prometteur pour accumulateur Li-ion

I-1-1. La technologie Li-ion

L'accumulateur Li-ion utilise le lithium sous forme ionique qui s'insère successivement dans les matériaux de cathode (+) et d'anode (-) lors du cyclage. Depuis la commercialisation par SONY® en 1991 du premier accumulateur Li-ion s'appuyant sur le brevet déposé par Yoshino *et al*⁸, la technologie la plus répandue est basée sur le couple d'électrodes (+) oxyde de cobalt lithié (LiCoO_2) / (-) graphite (Figure I-1).

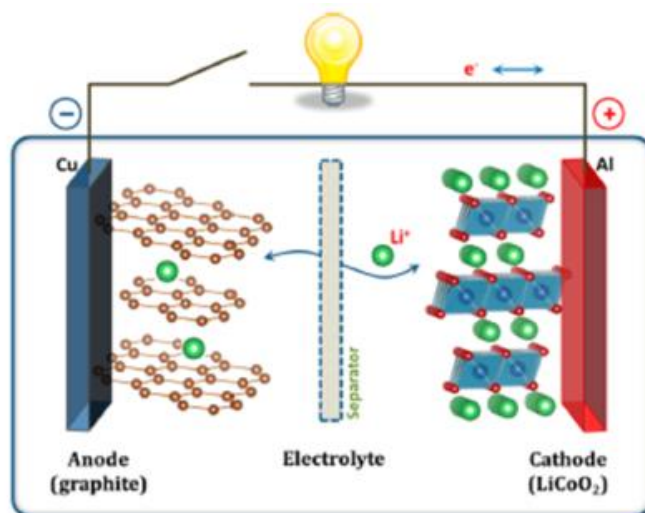


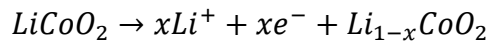
Figure I-1. Représentation schématique d'un accumulateur Li-ion⁹.

Lors de la charge, le lithium est extrait de l'électrode positive, et s'insère dans l'électrode négative en se déplaçant au travers de l'électrolyte ; les électrons transitent quant à eux par le circuit extérieur. Les réactions suivantes se déroulent aux électrodes :

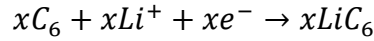
⁸ Yoshino, A. ; Sanekika, K. ; Nakajima, T. Brevet Japonais 1989293 **1985**

⁹ Goodenough, J. B. ; Park, K. –S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1167-1176

- A l'électrode positive :



- A l'électrode négative :



Au contraire, pendant la décharge, les ions Li^+ se désinsèrent de l'électrode négative de graphite et s'intercalent entre les feuillets de l'oxyde de cobalt. Ainsi, lors des cycles de charge / décharge, les ions Li^+ font la navette entre les deux électrodes. Ce mécanisme est appelé « rocking-chair »^{10,11}. Les performances des accumulateurs Li-ion dépendent de nombreux paramètres tels que : la nature des matériaux d'électrode, la composition de l'électrolyte, la conception de l'accumulateur ou bien encore les conditions d'utilisation du système. En particulier, les densités d'énergie massique et volumique de l'accumulateur reposent largement sur les propriétés intrinsèques des matériaux actifs d'électrode et plus spécifiquement sur leurs capacités massique et volumique ainsi que sur leur potentiel d'insertion des ions Li^+ . La Figure I-2 représente les potentiels de fonctionnement et capacités massiques de plusieurs matériaux actifs d'électrodes positive et négative. Si les matériaux actifs d'électrode positive font l'objet de nombreuses recherches^{12,13,14,15}, seuls les différents matériaux actifs d'électrode négative les plus étudiés sont détaillés ci-dessous.

¹⁰ Murphy, D. W. ; DiSalvo, F. J. ; Carides, J. N. ; Waszczak, J. V. *Mat. Res. Bull.* **1978**, 13, 1395-1402

¹¹ Lazzari, M. ; Scrosati, B. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 773-774

¹² Hu, M. ; Pang, X. Zhou, Z. *J. Power Sources* **2013**, 237, 229-242

¹³ Dou, S. *J. Solid-State Electrochem.* **2013**, 17, 911-926

¹⁴ Zaghib, K. ; Guerfi, A. ; Hovington, P. ; Vijn, A. ; Trudeau, M. ; Mauger, A. ; Goodenough, J. B. ; Julien, C. *M. J. Power Sources* **2013**, 232, 357-369

¹⁵ Ellis, B. ; Lee, K. T. ; Nazar, L. F. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 691-714

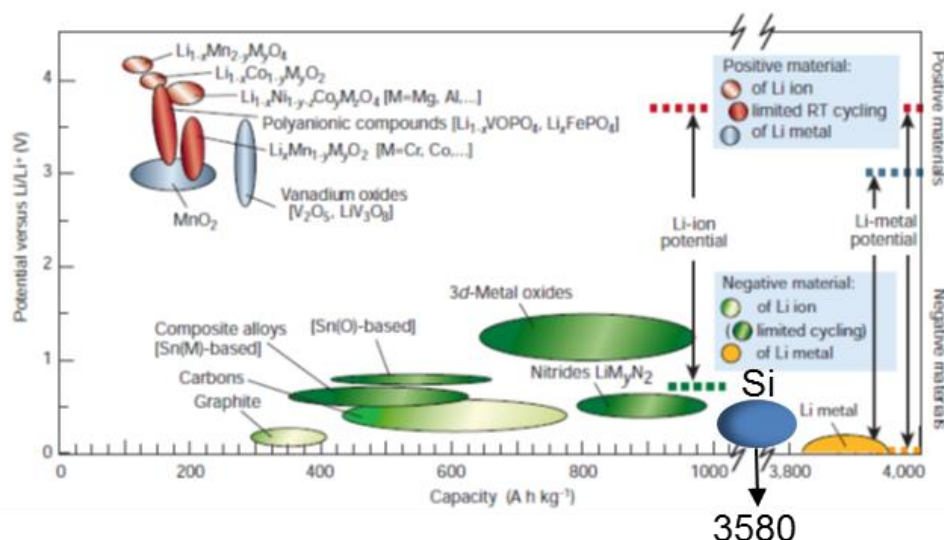


Fig. I-2. Capacités et potentiels de fonctionnement de plusieurs matériaux actifs d'électrodes négative et positive¹⁶. Le matériau silicium a été ajouté par rapport à la référence [16].

I-1-2. Les matériaux actifs d'électrode négative

On distingue principalement quatre groupes de matériaux¹⁷ :

➤ Les matériaux carbonés / graphite :

L'intercalation du lithium dans le graphite a été mise en évidence au milieu des années 70¹⁸ et étudiée en détails au cours des années 80^{19,20,21}. Les matériaux graphitiques intercalent réversiblement le lithium à des potentiels d'équilibre proches de 0,05 V vs Li⁺/Li et possèdent une capacité spécifique théorique de l'ordre de 370 mAh.g⁻¹. Ce potentiel est bien en dessous de la fenêtre de stabilité électrochimique de tous les électrolytes utilisés dans les systèmes Li-ion commerciaux²². Principalement lors de la première charge de l'accumulateur, une couche de passivation, appelée couramment Solid Electrolyte Interphase (ou SEI)^{23,24,25} se forme à la surface de l'électrode en consommant des électrons et des ions lithium de manière irréversible. Cette SEI est constituée des produits de réduction de l'électrolyte, elle est

¹⁶ Tarascon, J. -M. ; Armand, M. *Nature* **2001**, 414, 359-367

¹⁷ Marom, R. ; Amalraj, S. F. ; Leifer, N. ; Jacob, D. ; Aurbach, D. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 9938-9954

¹⁸ Guerard, D. ; Herold, A. *Carbon* **1975**, 13, 337-345

¹⁹ Yazami, R. ; Touzan, P. *J. Power Sources* **1983**, 9, 365-371

²⁰ Yazami, R. ; Touzan, P. *Solid State Ionics* **1983**, 9, 489-494

²¹ Mohri, M. ; Yanagisawa, N. ; Tajima, Y. ; Tanaka, H. ; Mitate, T. ; Nakajima, S. ; Yoshida, M. ; Yoshimoto, Y. ; Suzuki, T. ; Wada, H. *J. Power Sources* **1989**, 26, 545-551

²² Xu, K. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4403-4418

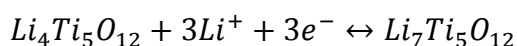
²³ Peled, E. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126, 2047-2051

²⁴ Peled, E. in *Lithium Batteries*, Gabano, J. P. Academic Press, New York **1983**

²⁵ *Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase*, Balbuena, P. B. ; Wang, Y. Eds, Imperial College Press: London, U.K., **2004**

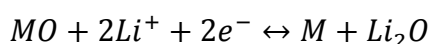
isolante électronique et conductrice ionique. Elle fera l'objet d'un paragraphe plus détaillé par la suite (paragraphe I-3-3). Les faibles variations volumiques du matériau actif lors de l'insertion/désinsertion du lithium expliquent en partie la grande durée de vie en cyclage de ce système²⁶. En outre, le coût relativement faible du graphite (entre 5 et 15 US dollars le kg²⁷) et son comportement également intéressant en puissance en font à l'heure actuelle le matériau actif d'électrode négative le plus répandu dans les systèmes Li-ion commerciaux.

➤ Les matériaux $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$:



Le potentiel de fonctionnement du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se situe aux alentours de 1,6 V, dans la fenêtre de stabilité de la plupart des électrolytes. En partie grâce à une très faible variation de volume du matériau lors de la (dés)intercalation du lithium intrinsèquement liée à sa structure spinelle tridimensionnelle²⁸, les performances électrochimiques du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sont particulièrement stables lors du cyclage. Sous forme de nanoparticules, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ s'avère également très performant à des régimes pouvant aller jusqu'à 50 C²⁹. En outre, le potentiel de fonctionnement de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ largement au-dessus de celui du lithium métal, évite la formation de dendrites lorsqu'on travaille à ces régimes importants. Néanmoins, ce potentiel de fonctionnement élevé et la capacité relativement faible de ce matériau (~175 mAh.g⁻¹) nuisent à la densité d'énergie totale de l'accumulateur.

➤ Les oxydes métalliques (*i. e.* réactions de conversion) :



Poizot *et al*³⁰ ont mis en évidence pour la première fois la réversibilité de cette réaction de conversion pour des oxydes de métaux de transition nanostructurés. Depuis, ces matériaux ont fait l'objet de nombreuses études^{31,32,33}. Des capacités spécifiques élevées ont ainsi pu être

²⁶ Flandrois, S. ; Simon, B. *Carbon* **1999**, 37, 165-180

²⁷ www.timcal.com

²⁸ Aldon, L. ; Kubiak, P. ; Womes, M. ; Jumas, J. C. ; Olivier-Fourcade, J. ; Tirado, J. L. ; Corredor, J. I. ; Perez Vicente, C. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 5721-5725

²⁹ Wang, W. ; Datta, M. K. ; Kumta, P. N. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3229

³⁰ Poizot, P. ; Laruelle, S. ; Grugeon, S. ; Dupont, L. ; Tarascon, J. -M. *Nature* **2000**, 407, 496-499

³¹ Wu, H. B. ; Chen, J. S. ; Hng, H. H. ; Lou, X. W. *Nanoscale* **2012**, 4, 2526-2542

³² Zhou, G. ; Wang, D. -W. ; Li, F. ; Zhang, L. ; Li, N. ; Wu, Z. -S. ; Wen, L. ; Lu, G. Q. ; Cheng, H. -M. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 5306-5313

³³ Dedryvère, R. ; Laruelle, S. ; Grugeon, S. ; Poizot, P. ; Gonbeau, D. ; Tarascon, J. -M. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1056-1061

obtenues, jusqu'à 1100 mAh.g⁻¹ pour des oxydes de fer³⁴. Cependant, ces matériaux ont un potentiel de fonctionnement relativement élevé (~1 V vs Li⁺ / Li) et souffrent d'une faible efficacité coulombique au premier cycle.

- Les matériaux métalliques et semi-métalliques M susceptibles de former un alliage avec le Li :

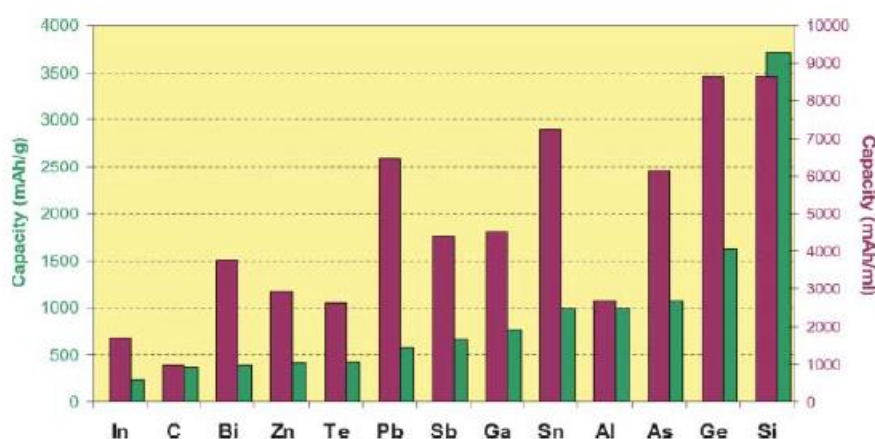
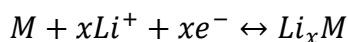


Figure I-3. Capacités massique et volumique de plusieurs métaux d'alliage³⁵. Le graphite est indiqué en référence, par la lettre C.

Certains métaux et semi-métaux peuvent réagir avec le lithium en formant des alliages à des potentiels compris entre 0 et 0,9 V vs Li⁺ / Li. Les capacités spécifiques à la fois massique et volumique associées (Figure I-3) sont très importantes, elles peuvent s'élever jusqu'à respectivement 3600 mAh.g⁻¹ et 9000 mAh.cm⁻³ pour le silicium. Dey³⁶ a mis en évidence dès le début des années 70, la possibilité de former par électrochimie des alliages lithium-métal avec de nombreux métaux : Sn, Pb, Al, Au, Pt, Zn, Cd, Hg et Mg. L'utilisation du silicium est apparue quelques années plus tard, avec l'étude en sels fondus à 400 °C de Lai³⁷ en 1976. D'autres recherches ont également été menées en parallèle aux alentours de 400 °C sur différents alliages, parmi lesquels : Li_xSb^{38,39} ou Li_xSn⁴⁰. A partir des années 1980, les études

³⁴ Wang, P. C. ; Ding, H. P. ; Bark, T. ; Chen, C. H. *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 6650-6655

³⁵ Larcher, D. ; Beattie, S. ; Morcrette, M. ; Edström, K. ; Jumas, J. -C. ; Tarascon, J. -M. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3759-3772

³⁶ Dey, A. N. *J. Electrochem. Soc.* **1971**, 118, 1547-1549

³⁷ Lai, S. -C. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, 123, 1196-1197

³⁸ Weppner, W. ; Huggins, R. A. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124, 1569-1578

³⁹ Weppner, W. ; Huggins, R. A. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, 125, 7-14

⁴⁰ Wen, C. J. ; Huggins, R. A. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, 128, 1181-1187

à température ambiante, utilisant des électrolytes à base de solvants organiques, sont progressivement apparues : $\text{Li}_x\text{Sb}^{41}$, $\text{Li}_x\text{Sn}^{41}$, $\text{Li}_x\text{Bi}^{41}$, $\text{Li}_x\text{Zn}^{42}$, $\text{Li}_x\text{Cd}^{42}$ et $\text{Li}_x\text{Pb}^{42}$. Depuis, des alliages de composition diverse ont également été étudiés, tels que Sn-Fe^{43} , $\text{Cu}_6\text{Sn}_5^{44}$, ou encore $\text{Li}_{4,4}\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}^{45}$. Les réactions de lithiation mises en jeu avec tous les alliages cités précédemment sont bien différentes de l'intercalation et engendrent des changements structuraux très importants de la matière active.

Materials	C	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Si	Sn	Sb	Al	Mg	Bi
Density (g cm^{-3})	2.25	3.5	2.33	7.29	6.7	2.7	1.3	9.78
Lithiated phase	LiC_6	$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{4,4}\text{Si}$	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$	Li_3Sb	LiAl	Li_3Mg	Li_3Bi
Theoretical specific capacity (mAh g^{-1})	372	175	4200	994	660	993	3350	385
Theoretical charge density (mAh cm^{-3})	837	613	9786	7246	4422	2681	4355	3765
Volume change (%)	12	1	320	260	200	96	100	215
Potential vs. Li (~V)	0.05	1.6	0.4	0.6	0.9	0.3	0.1	0.8

Tableau I-1. Comparaison des capacités théoriques, changements volumiques et potentiels de fonctionnement de plusieurs matériaux actifs d'électrode négative⁴⁶. Le lithium a été retiré par rapport à la référence [46].

Le tableau I-1 indique, entre autres, l'expansion volumique subie par plusieurs matériaux d'électrode négative pour une lithiation correspondant à la capacité spécifique des matériaux. Ces variations de volume sont particulièrement importantes pour les métaux. Elles sont à l'origine de contraintes mécaniques importantes à la fois au sein de la matière active et de l'électrode. Ainsi, déjà en 1971, Dey⁴⁷ décrit une décohésion des électrodes de métal M lors de la formation des alliages Li-M (M = Sn, Pb, Al, Au, Pt, Zn, Cd, Hg et Mg). Les conséquences de ces variations volumiques sur les performances électrochimiques de ces métaux notamment en termes de cyclabilité seront détaillées paragraphe I-3.

Au sein de ces matériaux d'électrode négative susceptibles de former un alliage avec le lithium, le silicium se distingue de par ses capacités massique et volumique très élevées, dix fois supérieures à celle du graphite (Figure I-3). Il s'agit en outre d'un matériau abondant, relativement bon marché et qui présente un potentiel de fonctionnement aux alentours de 0,4 V vs Li^+ / Li adapté à une application lithium-ion. La lithiation du silicium s'accompagne également d'une expansion volumique qui peut atteindre +320% par rapport au volume initial du matériau (Tableau I-1).

⁴¹ Wang, J. ; Raistrick, I. D. ; Huggins, R. A. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, 133, 457-460

⁴² Wang, J. ; King, P. ; Huggins, R. A. *Solid State Ionics* **1986**, 20, 185-189

⁴³ Mao, O. ; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 414-422

⁴⁴ Kepler, K. D. ; Vaughney, J. T. ; Thackeray, M. M. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, 2, 307-309

⁴⁵ Hashimoto, Y. ; Machida, N. ; Shigematsu, T. *Solid State Ionics* **2004**, 175, 177-180

⁴⁶ Zhang, W. -J. *J. Power Sources* **2011**, 196, 13-24

⁴⁷ Dey, A. N. *J. Electrochem. Soc.* **1971**, 118, 1547-1549

I-2. Les mécanismes de (dé)lithiation du silicium

Il est à noter que l'électrode de silicium, en général étudiée face à du Li métal dans les travaux rapportés dans la littérature, est considérée dans la suite comme une électrode positive. La décharge correspond à la lithiation du silicium et la charge à la délithiation.

I-2-1. Transformations structurales du silicium lors du cyclage

I-2-1-1. La structure cristallographique du silicium

Comme la lithiation du silicium entraîne de profonds changements structuraux, il est important de rappeler la structure cristalline initiale du silicium. En effet, même si quelques travaux portent sur le cyclage de silicium amorphe au départ^{48,49,50}, la majorité des études électrochimiques décrites dans la littérature utilise du silicium cristallin comme matériau actif initial.

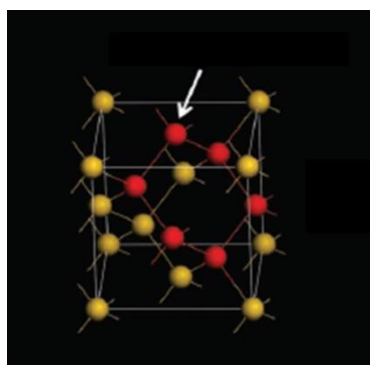


Figure I-4. Structure type diamant du silicium⁵¹. L'unité structurale de base est un anneau de six atomes, représentés en rouge sur la figure.

La structure cristallographique du silicium s'organise dans une structure de type diamant dans le groupe d'espace $Fd-3m$ avec un paramètre de maille de 5,43 Å. Ainsi, chaque atome de silicium est au centre d'un tétraèdre $\text{Si}(\text{Si})_4$ où les distances interatomiques Si-Si sont de 2,351 Å (Figure I-4).

⁴⁸ Bourderau, S. ; Brousse, T. ; Schleich, D. M. *J. Power Sources* **1999**, 81-82, 233-236

⁴⁹ Hatchard, T. D. ; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, A838-A842

⁵⁰ McDowell, M. T. ; Lee, S. W. ; Harris, J. T. ; Korgel, B. A. ; Wang, C. ; Nix, W. D. ; Cui, Y. *Nano Lett.* **2013**, 13, 758-764

⁵¹ Liu, X. H. ; Liu, Y. ; Kushima, A. ; Zhang, S. ; Zhu, T. ; Li, J. ; Huang, J. Y. *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 722-741

I-2-1-2. Le système Li-Si

La construction du diagramme de phase Li-Si remonte aux années 1980^{52,53,54,55,56,57,58} (Figure I-5). Quatre composés définis ont ainsi été mis en évidence : $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ($\text{Li}_{1,7}\text{Si}$), Li_7Si_3 ($\text{Li}_{2,33}\text{Si}$), $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ($\text{Li}_{3,25}\text{Si}$) et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ($\text{Li}_{4,4}\text{Si}$).

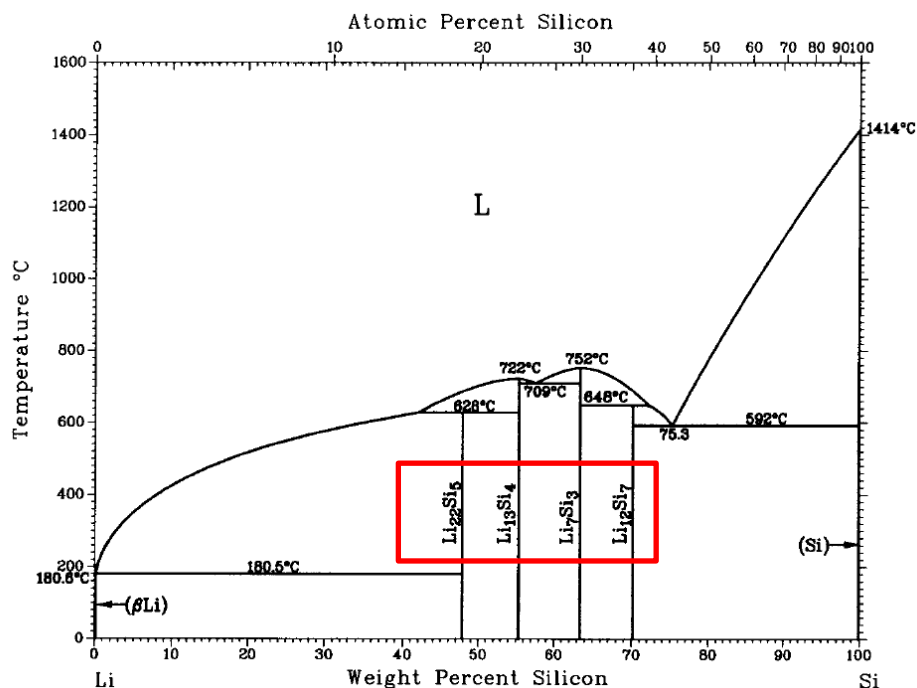


Figure I-5. Diagramme de phase Li-Si⁵⁸.

I-2-1-3. Cyclage électrochimique du silicium

A 450 °C et en utilisant des électrolytes à base de sels fondus, Sharma et Seefurth⁵⁹, dans les années 1970, sont parvenus à former électrochimiquement les différents alliages Li-Si en parfait accord avec le diagramme de phase. La Figure I-6 représente la première lithiation de l'électrode de silicium cyclée dans ces conditions. Quatre plateaux sont ainsi observés, correspondant chacun à un mécanisme biphasé $\text{Li}_x\text{Si} / \text{Li}_y\text{Si}$ (x et y prenant les valeurs 0, 1,7, 2,33, 3,25, et 4,4 successivement).

⁵² Bond, W. L. ; Kaiser, W. J. *Phys. Chem. Solids* **1960**, 16, 44

⁵³ Von Schnering, H. G. ; Nesper, R. ; Curda, J. ; Tebbe, K. F. *Angew. Chem. Int.* **1980**, 19, 1033

⁵⁴ Von Schnering, H. G. ; Nesper, R. ; Curda, J. *Chem. Ber.* **1986**, 119, 3579-3589

⁵⁵ Nesper, R. ; Von Schnering, H. G. ; Tebbe, K. F. ; Curda, J. *Z. Metallkd.* **1980**, 71, 357

⁵⁶ Nesper, R. ; Von Schnering, H. G. *J. Solid State Chem.* **1987**, 70, 48-57

⁵⁷ Van der Marel, C. ; Vinke, G. J. B. ; Van der Lugt, W. *Solid State Comm.* **1985**, 54, 917-919

⁵⁸ Okamoto, H. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1990**, 11, 306-312

⁵⁹ Sharma, R. A. ; Seefurth, R. N. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, 123, 1763-1768

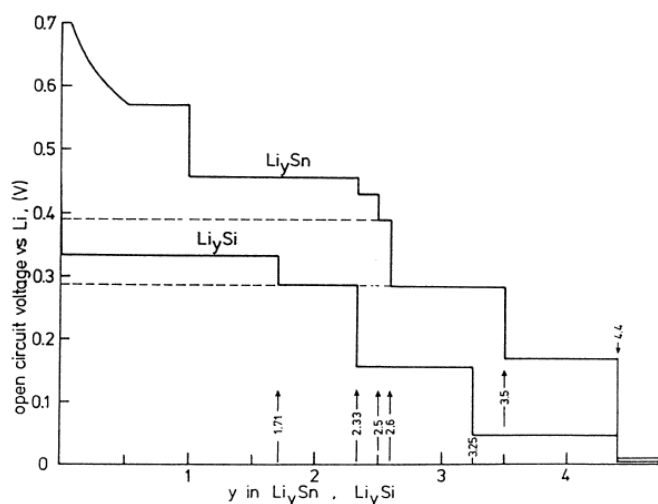


Figure I-6. Plateaux de décharge des accumulateurs Li métal / LiCl-KCl / silicium ou étain à 415 °C⁶⁰.

Les résultats électrochimiques du silicium obtenus à température ambiante sont complètement différents. Les premiers travaux remontent à la fin des années 1990 et montrent une courbe de première lithiation constituée d'un seul plateau de potentiel aux alentours de 0,1 V^{61,62} et une capacité n'excédant pas 3500 mAh.g⁻¹. Parallèlement à ces résultats électrochimiques, plusieurs analyses DRX des électrodes montrent qu'au cours de cette lithiation, les phases cristallines Li-Si correspondant au diagramme binaire ne se forment pas^{63,64,65,66}. Seule une diminution du signal associé au silicium cristallin est observée. Limthongkul *et al*⁶³ attribuent ces résultats à l'apparition d'une phase amorphe a-Li_ySi qui se forme lors de la première lithiation du silicium. Après une capacité lithiée égale à 3500 mAh.g⁻¹, aucun signal correspondant à du silicium cristallin n'est détecté. Ce silicium cristallin n'est plus observé au cours des cycles de charge / décharge suivants. Obrovac et Christensen⁶⁴ parviennent à des conclusions similaires en 2004. De plus, ces auteurs mettent en évidence la formation, en toute fin de lithiation, lorsque le potentiel atteint 50 mV, d'une phase cristalline cr-Li₁₅Si₄, isostructurale à Li₁₅Ge₄. Cette phase métastable ne peut être obtenue que par voie électrochimique à température ambiante ; elle n'est visible ni sur le diagramme de phase, ni lors du cyclage à haute température. La Figure I-7 résume l'évolution du potentiel en fonction de la capacité lors du premier cycle électrochimique du silicium à 450 °C et à température

⁶⁰ Huggins, R. A. *J. Power Sources* **1999**, 81, 13-19

⁶¹ Weydanz, W. J. ; Wohlfart-Mehrens, M. ; Huggins, R. A. *J. Power Sources* **1999**, 81, 237

⁶² Gao, B. ; Sinha, S. ; Fleming, L. ; Zhou, O. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 816-819

⁶³ Limthongkul, P. ; Jang, Y. -I ; Dudney, N. ; Chiang, Y. -M. *Acta Mater.* **2003**, 51, 1103-1113

⁶⁴ Obrovac, M. N. ; Christensen, L. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7, A93-A96

⁶⁵ Li, J. ; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, A156-A161

⁶⁶ Misra, S. ; Liu, N. ; Nelson, J. ; Hong, S. S. ; Cui, Y. ; Toney, M. F. *ACS Nano* **2012**, 6, 5465-5473

ambiante : à haute température, quatre plateaux de potentiel sont obtenus ; à température ambiante, un seul plateau à environ 0,1 V. La délithiation (courbe verte sur la Figure) est discutée par la suite.

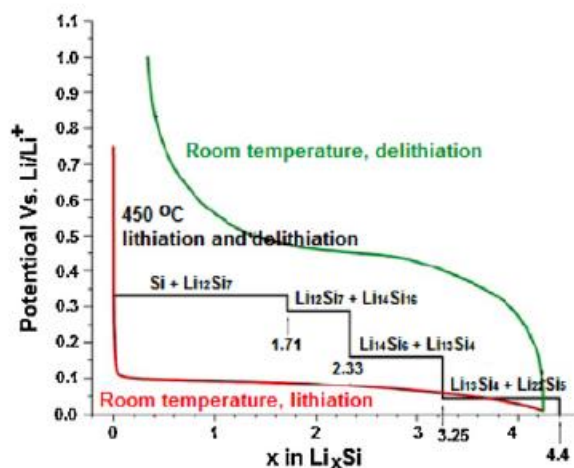


Figure I-7. Courbes du premier cycle électrochimique d'électrodes de silicium à 450 °C et à température ambiante⁶⁷.

Si elle induit des transformations structurales importantes concernant la cristallinité du silicium, la lithiation a également un impact fort sur l'expansion volumique du matériau actif. En 2003, Beaulieu *et al*⁶⁸ ont recours à l'AFM pour mesurer ces variations de volume sur des plots de silicium et montrent une croissance volumique de +300% pour une capacité lithiée de 3500 mAh.g⁻¹. Il est intéressant de noter qu'en calculant les paramètres de maille de la phase cr-Li₁₅Si₄, on trouve également un volume de maille quatre fois supérieur au volume d'une maille de cr-Si. Lors de la délithiation, Beaulieu *et al*⁶⁸ observent une diminution volumique et un quasi retour au volume initial (Figure I-8).

⁶⁷ Wu, H. ; Cui, Y. *Nano Today* **2012**, 7, 414-429

⁶⁸ Beaulieu, L. Y. ; Hatchard, T. D. ; Bonakdarpour, A. ; Fleischauer, M. D. ; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, A1457-A1464

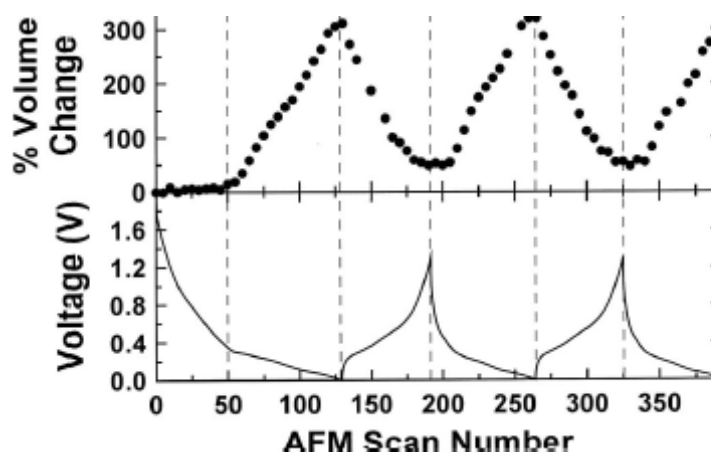


Figure I-8. Evolution du volume de la matière active (Li-Si) mesuré par AFM en fonction du potentiel sur des plots de silicium⁶⁸.

En résumé, d'après ces premiers résultats, les mécanismes de (dé)lithiation du silicium sont à l'origine (i) d'une amorphisation de la matière active, à l'exception de la phase $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ qui peut être observée en fin de décharge, et (ii) de variations de volume très importantes subies par le silicium. Les différentes techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour étudier ces alliages amorphes Li-Si et plus généralement les mécanismes de (dé)lithiation du silicium sont détaillées ci-après.

I-2-2. Caractérisation des mécanismes de (dé)lithiation du silicium à l'échelle de l'électrode

Comme vu précédemment (Figure I-7), la courbe de première lithiation du silicium cristallin à température ambiante est un plateau aux alentours de 0,1 V suggérant un mécanisme biphasé $\text{cr-Si} / \text{a-Li}_y\text{Si}$. Même si elle permet difficilement de caractériser les matériaux amorphes, la DRX *in et ex situ* a été utilisée par plusieurs groupes pour quantifier cette phase amorphe $\text{a-Li}_y\text{Si}$. En dosant le silicium cristallin restant à différents états de lithiation et en supposant une homogénéité de la phase amorphe $\text{a-Li}_y\text{Si}$, Limthongkul *et al*⁶⁹ parviennent à une valeur de $y = 2,2$. En procédant de la même façon mais en s'appuyant sur des résultats obtenus *in situ* cette fois, Li et Dahn⁷⁰ calculent une valeur de $y = 3,5$. A la fin de la décharge, lorsque le potentiel atteint 50 mV, toujours à partir d'analyses par DRX, l'apparition de la phase $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ est observée aussi bien pour des particules de silicium micronique que pour des nanofils de silicium^{71,72}.

⁶⁹ Limthongkul, P. ; Jang, Y. -I ; Dudney, N. ; Chiang, Y. -M. *Acta Mater.* **2003**, *51*, 1103-1113

⁷⁰ Li, J. ; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A156-A161

⁷¹ Obrovac, M. N. ; Christensen, L. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A93-A96

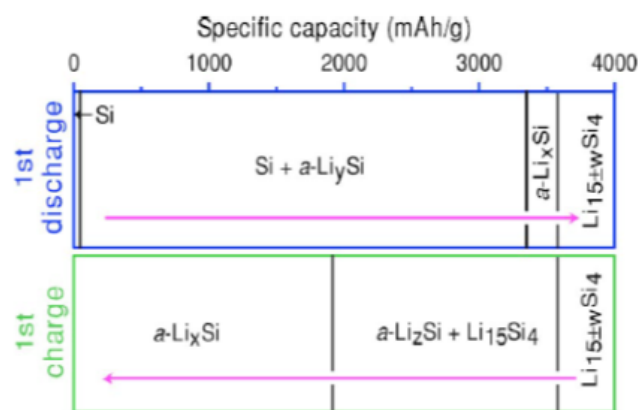


Figure I-9. Evolution de la composition d'une électrode de silicium au cours du premier cycle électrochimique⁷³.

Après l'obtention de cette phase cristalline, la courbe de délithiation suivante est constituée d'un plateau à 0,45 V (visible en vert sur la Figure I-7) qu'on peut attribuer cette fois encore à un mécanisme biphasé, suivi d'une augmentation progressive du potentiel jusqu'à 1 V. En dosant non pas le silicium cristallin mais la phase $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$, Li et Dahn⁷³ proposent la coexistence des phases $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ et $\text{a-Li}_{2,0}\text{Si}$ pour la première étape de la délithiation suivie d'un mécanisme type solution solide durant laquelle aucune phase cristalline n'est visible et qui aboutit à l'obtention d'un silicium amorphe. La Figure I-9 résume ces résultats obtenus par DRX pour le premier cycle électrochimique : la décharge se déroule selon un mécanisme biphasé $\text{cr-Si} / \text{a-Li}_y\text{Si}$ avec une valeur de y qui varie entre 2,2 et 3,5 selon les auteurs^{73,74}. En fin de lithiation, la phase $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ apparaît. Lors de la charge, deux phases sont observées dans un premier temps $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ et $\text{a-Li}_{2,0}\text{Si}$ (2,0 correspond à la valeur de z sur la Figure I-9). Lorsque la phase $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ a complètement disparu, la délithiation se poursuit selon un mécanisme type solution solide avec une phase amorphe $\text{a-Li}_x\text{Si}$ qui se délithie progressivement jusqu'à l'obtention d'un silicium amorphe en fin de charge.

⁷² Misra, S. ; Liu, N. ; Nelson, J. ; Hong, S. S. ; Cui, Y. ; Toney, M. F. *ACS Nano* **2012**, 6, 5465-5473

⁷³ Li, J. ; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, A156-A161

⁷⁴ Limthongkul, P. ; Jang, Y. -I ; Dudney, N. ; Chiang, Y. -M. *Acta Mater.* **2003**, 51, 1103-1113

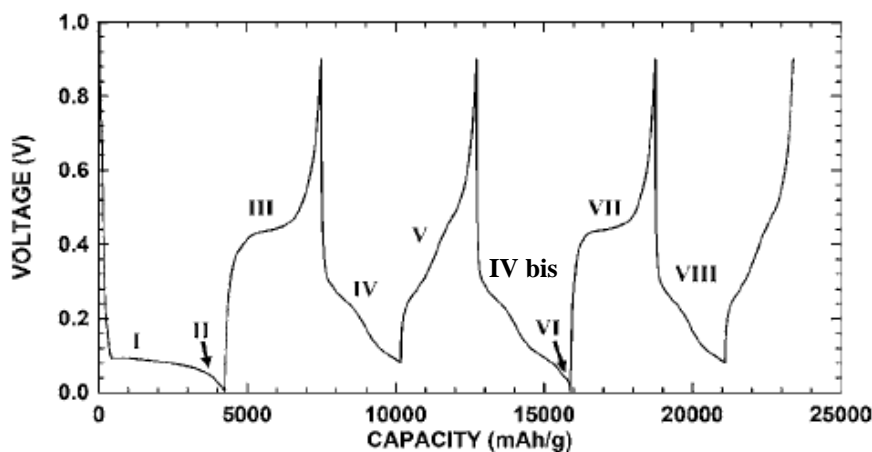


Figure I-10. Courbes de cyclage d'une électrode de silicium cristallin⁷⁵. L'annotation « IV bis » a été ajoutée par rapport à la référence [75].

La Figure I-10, extraite des travaux d'Obrovac et Krause⁷⁵, montre l'évolution du potentiel lors des cycles suivants. Après le premier cycle électrochimique (étapes I, II et III sur la Figure I-10) et l'obtention d'un silicium amorphe, les lithiations suivantes se déroulent selon un mécanisme type solution solide avec deux pseudo plateaux à 0,3 et 0,1 V (étape IV, IV bis et VIII). Concernant la délithiation, il apparaît clairement que ses mécanismes sont fortement corrélés à la lithiation précédente et notamment à la formation ou non de la phase cristalline $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$. Selon les auteurs, si elle se forme (points II et VI), la délithiation s'effectue selon le mécanisme biphasé décrit précédemment (étapes III et VII). Sinon, la phase amorphe lithiée se délithie progressivement plutôt suivant un mécanisme type solution solide caractérisé par deux pseudo plateaux à 0,3 et 0,5 V (étape V). Dans tous les cas, il est intéressant de noter la forte hystérésis entre les potentiels de lithiation et délithiation du silicium. Cette hystérésis, observée même à des régimes très lents, ne peut pas être d'origine cinétique^{76,77}. Selon Wang⁷⁶ et Chevrier et Dahn⁷⁷, l'écart de potentiel égal à environ 0,2 V observé entre la charge et la décharge s'expliquerait par une différence concernant l'énergie d'activation nécessaire pour former les alliages Li-Si qui apparaissent lors de la lithiation et de la délithiation.

La technique de RMN *in* et *ex situ* a été utilisée également pour analyser les évolutions des environnements du lithium lors du cyclage d'électrodes de silicium^{78,79}. En couplant les

⁷⁵ Obrovac, M. N. ; Krause, L. J. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A103-A108

⁷⁶ Wang, W. -J. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 877-885

⁷⁷ Chevrier, V. L. ; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A392-A398

⁷⁸ Key, B. ; Bhattacharyya, R. ; Morcrette, M. ; Seznec, V. ; Tarascon, J. -M. ; Grey, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9239-9249

⁷⁹ Key, B. ; Morcrette, M. ; Tarascon, J. -M. ; Grey, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 503-512

résultats de RMN à des analyses par Pair Distribution Function (PDF), Key *et al*⁷⁹ parviennent à des conclusions similaires à celles obtenues par DRX : (i) l'apparition de la phase cristalline $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ n'est possible thermodynamiquement et n'apparaît effectivement que lorsque le potentiel atteint 50 mV et (ii) les mécanismes de délithiation dépendent fortement de la formation ou non de cette phase lors de la décharge précédente.

Grâce aux techniques de DRX et RMN, les mécanismes de (dé)lithiation ont ainsi pu être étudiés ; les analyses associées sont moyennées à l'échelle de l'électrode. La prochaine section est consacrée aux techniques et résultats obtenus à l'échelle des particules de silicium.

I-2-3. Caractérisation des mécanismes de (dé)lithiation du silicium à l'échelle de la particule

Le MET a été très largement utilisé au cours de ces dernières années pour étudier les mécanismes de (dé)lithiation du silicium. De nombreux résultats ont pu être obtenus grâce à des analyses *ex* mais aussi *in situ*. Les nano-batteries *in situ*, dont les premières remontent à 2010, et l'étude d'un nanofil de SnO_2 ⁸⁰, nécessitent l'utilisation d'un électrolyte à base de liquides ioniques ou bien de Li_2O solide. Les conditions opératoires sont décrites précisément dans la littérature^{81,82}. Les travaux effectués sur le silicium par différents groupes ont d'abord permis de confirmer un mécanisme biphasé cr-Si / $\alpha\text{-Li}_y\text{Si}$ lors de la première décharge. Ces deux phases sont visibles au sein d'une même particule lors de la première lithiation du silicium qu'il soit sous forme de nanofils, de billes ou bien de films minces^{81,82,83,84}. En outre, les observations par MET ont permis de mettre en évidence une interface entre ces deux phases particulièrement étroite (~1 nm) pour des particules monocristallines (Figure I-11).

⁸⁰ Huang, J. Y. ; Zhong, L. ; Wang, C. M. ; Sullivan, J. P. ; Xu, W. ; Zhang, L. Q. ; Mao, S. X. ; Hudak, N. S. ; Liu, X. H. ; Subramanian, A. ; Fan, H. Y. ; Qi, L. ; Kushima, A. Li, J. *Science* **2010**, 330, 1515-1520

⁸¹ Liu, X. H. ; Liu, Y. ; Kushima, A. ; Zhang, S. ; Zhu, T. ; Li, J. ; Huang, J. Y. *Adv. Energy. Mater.* **2012**, 2, 722-741

⁸² Liu, X. H. ; Huang, J. Y. *Energy Environ. Science* **2011**, 4, 3844-3860

⁸³ Liu, X. H. ; Wang, J. W. ; Huang, S. ; Fan, F. ; Huang, X. ; Liu, Y. ; Krylyuk, S. ; Yoo, J. ; Dayeh, S. A. ; Davydov, A. V. ; Mao, S. X. ; Picraux, S. T. ; Zhang, S. ; Li, J. ; Zhu, T. ; Huang, J. Y. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, 7, 749-756

⁸⁴ Chon, M. J. ; Sethuraman, V. A. ; McCormick, A. ; Srinivasan, V. ; Guduru, P. R. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 107, 045503/1

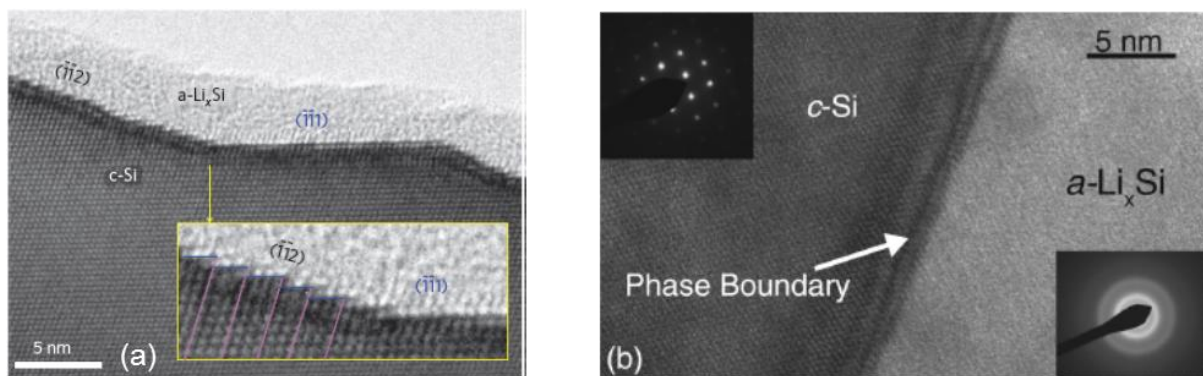


Figure I-11. Images MET Haute Résolution obtenues au cours de la première lithiation sur a) un nanofil de silicium⁸³ et b) sur une coupe FIB d'un film de silicium⁸⁴.

Cette première lithiation s'accompagne d'une expansion volumique des particules. Grâce à des analyses par MET et MEB menées sur des nanofils de silicium d'orientation cristalline différente, une anisotropie de l'expansion volumique a pu être démontrée^{85,86} (Figure I-12). D'après les auteurs, il est cinétiquement plus favorable pour les ions lithium de pénétrer et casser le réseau cristallin de silicium selon la direction $\langle 110 \rangle$. Ces observations expérimentales ont été confortées en 2012 par Chan *et al*⁸⁷ par calcul DFT (Density Functional Theory) : la lithiation d'une surface orientée $\langle 110 \rangle$ serait thermodynamiquement plus favorable qu'une surface orientée $\langle 111 \rangle$ ou bien $\langle 100 \rangle$. Cette anisotropie peut être prise en compte pour concevoir des structures performantes d'électrodes négatives de silicium dans lesquelles l'expansion volumique du matériau actif est davantage contrôlée⁸⁸.

⁸⁵ Liu, X. H. ; Zheng, H. ; Zhong, L. ; Huang, S. ; Karki, K. ; Zhang, L. Q. ; Liu, Y. ; Kushima, A. ; Liang, W. T. ; Wang, J. W. ; Cho, J. -H. ; Epstein, E. ; Dayeh, S. A. ; Picraux, S. T. ; Zhu, T. ; Li, J. ; Sullivan, P. ; Cumings, J. ; Wang, C. ; Mao, S. X. ; Ye, Z. Z. ; Zhang, S. ; Huang, J. Y. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3312-3318

⁸⁶ Lee, S. W. ; McDowell, M. T. ; Choi, J. W. ; Cui, Y. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3034-3039

⁸⁷ Chan, M. K. Y. ; Wolverton, C. ; Greeley, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14362-14374

⁸⁸ Goldman, J. L. ; Long, B. R. ; Gewirth, A. A. ; Nuzzo, R. G. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2412-2422

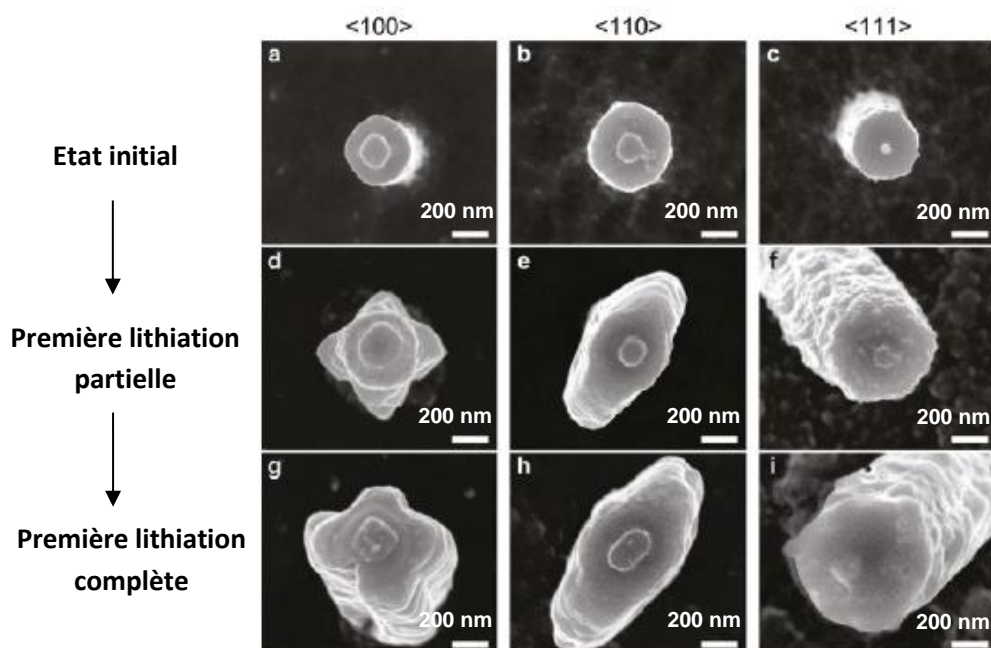


Figure I-12. Images MEB obtenues durant la première lithiation de nanofils de silicium pour plusieurs orientations cristallines $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ ⁸⁹.

En plus de cette mise en évidence de l'anisotropie de la lithiation et de l'expansion volumique associée, le MET a permis d'observer *in situ* la pulvérisation du matériau actif lors de la lithiation⁹⁰. La pulvérisation s'explique par la formation de fractures à la surface des particules. Ce phénomène est causé par l'existence du front de phase $\text{cr-Si} / \alpha\text{-Li}_y\text{Si}$ qui apparaît lors de la lithiation à la périphérie des particules et progresse vers l'intérieur. Ce front de phase est à l'origine de contraintes tangentielles importantes qui finissent par engendrer des fractures. En outre, un diamètre critique de particules (~ 150 nm) en deçà duquel, l'intégrité des particules peut être maintenue au cours de la première lithiation a été déterminé. Les auteurs l'expliquent par un manque d'énergie de déformation élastique contenue dans les nanoparticules empêchant la propagation de ces fractures. Pour ces nanoparticules sphériques dont le diamètre initial est inférieur à 150 nm et qui conservent leur morphologie lors de la décharge, une expansion volumique de +300% pour une lithiation complète a été observée confirmant les résultats de Beaulieu *et al*⁹¹ obtenus sur des plots de silicium (Figure I-13).

⁸⁹ Lee, S. W. ; McDowell, M. T. ; Choi, J. W. ; Cui, Y. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3034-3039

⁹⁰ Liu, X. H. ; Zhong, L. ; Huang, S. ; Mao, S. X. ; Zhu, T. ; Huang, J. Y. *ACS Nano* **2012**, *6*, 1522-1531

⁹¹ Beaulieu, L. Y. ; Hatchard, T. D. ; Bonakdarpour, A. ; Fleischauer, M. D. ; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1457-A1464

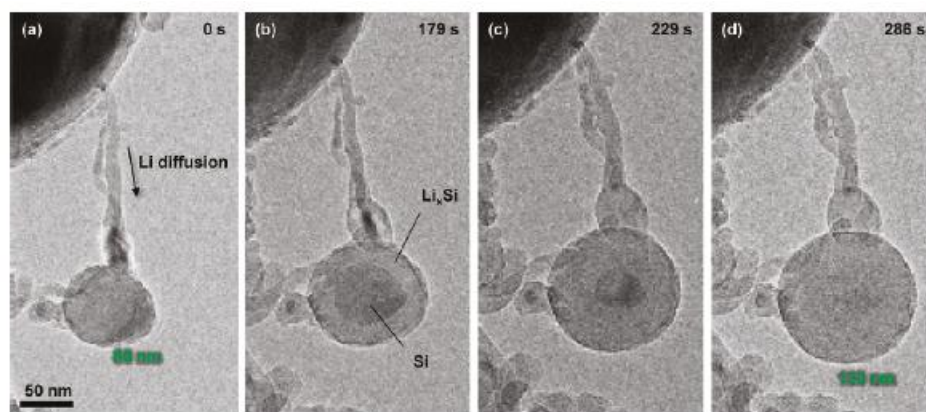


Figure I-13. Images MET *in situ* obtenues lors d'une lithiation complète d'une particule de silicium⁹⁰. Le diamètre initial est de 80 nm. Après une lithiation complète, il passe à 130 nm correspondant à une expansion volumique de +300%.

Toujours grâce au MET, Liu *et al*⁹² ont constaté la formation de la phase métastable $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ en fin de lithiation pour des nanofils de silicium.

Ainsi, de nombreux phénomènes concernant les mécanismes de lithiation du silicium ont pu être observés par MET *in* et *ex situ*. Toujours, en utilisant cette technique, d'autres travaux portant notamment sur les propriétés mécaniques des nanofils^{93,94} ont également été réalisés. Néanmoins, à notre connaissance, seules deux études par MET et plus spécifiquement par EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) ont été menées par le même groupe de recherche pour étudier et quantifier les alliages amorphes Li_xSi qui se forment lors de l'insertion / désinsertion du lithium^{95,96}. Ainsi, en analysant des particules microniques, Danet *et al*⁹⁶ ont mis en évidence que la première lithiation du silicium se produisait selon un mécanisme biphasé $\text{cr-Si} / \alpha\text{-Li}_y\text{Si}$ avec $y = 2,9$, une valeur proche de celles (2,2 et 3,5) obtenues par DRX par d'autres auteurs^{97,98}.

I-2-4. Conclusion

Les premières études concernant les mécanismes de (dé)lithiation du silicium à température ambiante remontent à une dizaine d'années. Ces travaux, en utilisant principalement la DRX

⁹² Liu, X. H. ; Zhang, L. Q. ; Zhong, L. ; Liu, Y. ; Zheng, H. ; Wang, J. W. ; Cho, J. -H. ; Dayeh, S. A. ; Picraux, S. T. ; Sullivan, J. P. ; Mao, S. X. ; Ye, Z. Z. ; Huang, J. Y. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2251-2258

⁹³ Kushima, A. ; Huang, J. Y. ; Li, J. *ACS Nano* **2012**, *6*, 9425-9432

⁹⁴ Evanoff, K. ; Benson, J. ; Schauer, M. ; Kovalenko, I. ; Lashmore, D. ; Jud Ready, W. ; Yushin, G. *ACS Nano* **2012**, *11*, 9837-9845

⁹⁵ Gauthier, M. ; Danet, J. ; Lestriez, B. ; Roué, L. ; Guyomard, D. ; Moreau, P. *J. Power Sources* **2013**, *227*, 237-242

⁹⁶ Danet, J. ; Brousse, T. ; Rasim, K. ; Guyomard, D. ; Moreau, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 220-226

⁹⁷ Li, J. ; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A156-A161

⁹⁸ Limthongkul, P. ; Jang, Y. -I ; Dudney, N. ; Chiang, Y. -M. *Acta Mater.* **2003**, *51*, 1103-1113

ont pu mettre en évidence une amorphisation de la matière active lors du cyclage et la formation d'une phase cristalline métastable $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ en fin de lithiation. Ces changements structuraux sont couplés à une expansion volumique anisotrope très importante du matériau. Plusieurs techniques de caractérisation, développées plus récemment, comme le MET *in situ* ont non seulement permis de confirmer ces résultats mais de mieux comprendre les mécanismes survenant à l'échelle de la particule.

I-3. Mécanismes de dégradation et voies d'amélioration des performances électrochimiques d'électrodes de silicium

Les changements volumiques subis par les particules de silicium lors du cyclage ont des conséquences importantes aussi bien à l'échelle du matériau actif que de l'électrode. La section suivante est divisée en quatre parties. La première est consacrée au matériau actif, la deuxième à l'électrode, la troisième au comportement de la SEI et le quatrième paragraphe est dédié aux oxydes de silicium présents à la surface des particules. Leur évolution au cours du cyclage n'est pas directement liée aux changements volumiques mais ces oxydes auraient un impact important sur les performances électrochimiques des électrodes.

Les performances des électrodes de silicium sont très dépendantes d'un certain nombre de facteurs, notamment le grammage en silicium des électrodes, le régime de cyclage ou bien la composition de l'électrolyte. Il est donc particulièrement délicat de comparer plusieurs études réalisées par différents groupes dans des conditions de test *a fortiori* différentes. Certains résultats et tendances peuvent néanmoins être dégagés. Il est à noter que, sauf mention contraire, toutes les capacités sont indiquées par gramme de silicium.

I-3-1. Le matériau actif

I-3-1-1. Conséquences des changements volumiques

Comme décrit précédemment, les changements volumiques survenant au cours de la (dé)lithiation du silicium engendrent des modifications morphologiques importantes du matériau actif. De nombreux travaux montrent une pulvérisation des particules au cours du cyclage^{99,100,101}. A cause de cet éclatement, une partie du matériau actif se trouve isolée du réseau électronique et ne participe plus au cyclage de l'électrode. Une perte de capacité est alors observée à chaque cycle^{99,100,101}. Par ailleurs, un phénomène d'agréation des particules

⁹⁹ Larcher, D. ; Beattie, S. ; Morcrette, M. ; Edström, K. ; Jumas, J. –C. ; Tarascon, J. –M. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3759-3772

¹⁰⁰ Kasavajjula, U. ; Wang, C. ; Appleby, A. J. *J. Power Sources* **2007**, *163*, 1003-1039

a été rapporté par plusieurs auteurs^{102,103,104}. Pour Gu *et al*¹⁰⁴, qui s'appuient sur des observations par MET *in situ*, l'expansion volumique de deux particules de silicium proches l'une de l'autre peut conduire à un phénomène de « frittage électrochimique des particules ». Cette agrégation qui concernerait les nanoparticules de silicium provoquerait un piégeage d'ions Li^+ à l'intérieur de ces agrégats et serait donc responsable d'une capacité irréversible à chaque cycle¹⁰³.

I-3-1-2. Taille et morphologie des particules

Comme vu précédemment, une des premières stratégies proposées pour limiter la pulvérisation du matériau actif consiste en l'utilisation de particules nanométriques qui ne se fracturent pas lors de la lithiation, contrairement aux particules microniques. Les premiers travaux remontent à 1999¹⁰⁵. De nombreuses études ont ensuite été menées et ont confirmé la meilleure cyclabilité des électrodes à base de silicium nanométrique^{101,106,107}. Afin de maintenir une connexion entre le matériau actif et le réseau percolant électronique, il est également envisageable de travailler sur des morphologies particulières de silicium. Plusieurs revues décrivent les différentes structures qui ont été étudiées^{106,107}. Seules quelques-unes sont détaillées ici. Ainsi, du silicium sous forme de film mince a montré des comportements électrochimiques intéressants^{108,109,110} : Ulldemolins *et al*¹⁰⁸ ont réussi à obtenir une rétention de capacité de plus de 80% après 100 cycles pour des films minces de 100 nm déposés par PVD sur du cuivre. La Figure I-14 montre l'évolution du film de silicium au cours du cyclage. Les changements volumiques subis par le matériau actif provoquent des fissures perpendiculairement au collecteur de courant mais les îlots maintiennent un contact électronique avec le cuivre.

¹⁰¹ Zhang, W. –J. *J. Power Sources* **2011**, 196, 13-24

¹⁰² Li, H. ; Shi, L. ; Lu, W. ; Huang, X. ; Chen, L. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, A915-A922

¹⁰³ Li, H. ; Shi, L. ; Wang, Q. ; Chen, L. ; Huang, X. *Solid State Ionics* **2002**, 148, 247-258

¹⁰⁴ Gu, M. ; Li, Y. ; Li, X. ; Hu, S. ; Zhang, X. ; Xu, W. ; Thevuthasan, S. ; Baer, D. R. ; Zhang, J. –G. ; Liu, J. ; Wang, C. *ACS Nano* **2012**, 6, 8439-8447

¹⁰⁵ Li, H. ; Huang, X. ; Chen, L. ; Wu, Z. ; Liang, Y. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, 2, 547-549

¹⁰⁶ Ji, L. ; Lin, Z. ; Alcoutlabi, M. ; Zhang, X. *Energy Environ. Science* **2011**, 4, 2682-2699

¹⁰⁷ Szczech, J. R. ; Jin, S. *Energy Environ. Science* **2011**, 4, 56-72

¹⁰⁸ Ulldemolins, M. ; Le Cras, F. ; Pecquenard, B. ; Phan, V. P. ; Martin, L. ; Martinez, H. *J. Power Sources* **2012**, 206, 245-252

¹⁰⁹ Phan, V. P. *Thèse*, Université de Bordeaux **2009**

¹¹⁰ Ohara, S. ; Suzuki, J. ; Sekine, K. ; Takamura, T. *J. Power Sources* **2004**, 136, 303-306

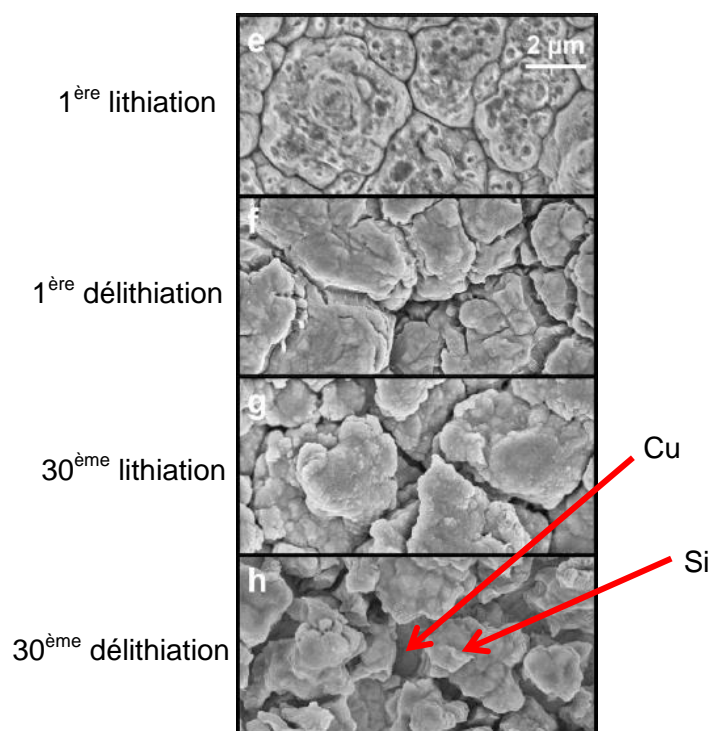


Figure I-14. Images MEB d'un film mince de silicium au cours du cyclage¹⁰⁸.

Les performances électrochimiques de ces films minces de silicium sont très largement dépendantes de leur épaisseur : Maranchi *et al*^{111,112} sont parvenus à maintenir une capacité de 3000 mAh.g⁻¹ pendant 29 cycles pour des films d'épaisseur 250 nm déposés par PVD sur du cuivre mais seulement pendant 13 cycles pour des films d'épaisseur 1 µm. Ces films minces présentent par ailleurs un bon comportement électrochimique lorsque le matériau actif n'est pas déposé directement sur le collecteur de courant mais formulé avec un liant et un additif conducteur. Saito *et al*¹¹³ ont observé une capacité stable de 2500 mAh.g⁻¹ pendant plusieurs dizaines de cycles pour des électrodes constituées de silicium sous forme de plaquettes de 50 nm d'épaisseur (84%), de carbone divisé (6%) et de liant polymérique (10%). L'autre morphologie de particules qui a suscité un vif intérêt depuis 2007 est le nanofil de silicium¹¹⁴. Il est possible de faire croître ces nanofils directement sur des collecteurs de courant en métal par un procédé de type VLS. Ce procédé de fabrication et cette structure d'électrode présente plusieurs avantages : (i) la densité des fils est contrôlée à la surface du collecteur permettant de préserver un volume libre suffisant pour accueillir l'expansion volumique des nanofils lors

¹¹¹ Maranchi, J. P. ; Hepp, A. F. ; Kumta, P. N. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, 6, A198-A201

¹¹² Maranchi, J. P. ; Hepp, A. F. ; Evans, A. G. ; Nuhfer, N. T. ; Kumta, P. N. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A1246-A1253

¹¹³ Saito, M. ; Yamada, T. ; Yodoya, C. ; Kamei, A. ; Hirota, M. ; Takenata, T. ; Tasaka, A. ; Inaba, M. *Solid State Ionics* **2012**, 225, 506-509

¹¹⁴ Chan, C. K. ; Penh, H. ; Liu, G. ; McIlwrath, K. ; Zhang, X. F. ; Huggins, R. A. ; Cui, Y. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 3, 31-35

du cyclage, (ii) chaque nanofil est connecté individuellement au collecteur assurant une bonne conductivité électronique au sein de l'électrode, (iii) l'ajout d'un liant polymérique et d'un additif conducteur n'est pas nécessaire et (iv) l'intégrité des nanofils est maintenue lors de la lithiation (Figure I-15). Plusieurs groupes ont ainsi réussi à obtenir des performances électrochimiques remarquables : une capacité stable à 3400 mAh.g^{-1} pendant plusieurs dizaines de cycles^{115,116,117}. En parallèle, depuis 2007, d'autres procédés de fabrication^{118,119,120,121} ont été développés. En outre, de nombreuses études ont été réalisées pour étudier l'influence de différents paramètres (entre autres procédé de fabrication, longueur, diamètre, dopage, couche d'oxyde des nanofils) sur les performances électrochimiques^{122,123,124,125}.

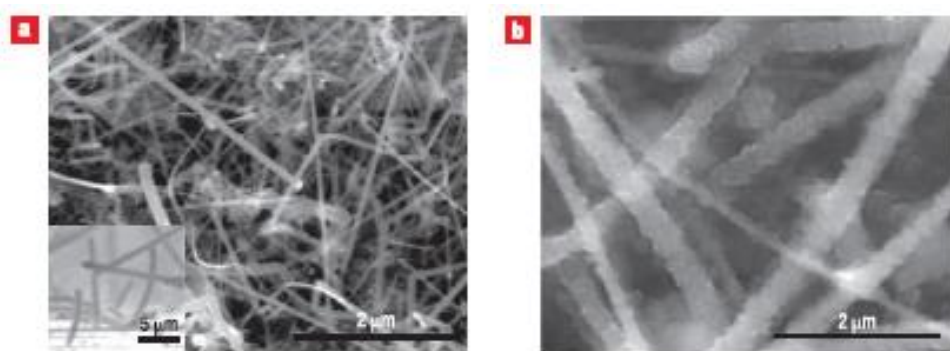


Figure I-15. Images MEB de nanofils de silicium avant et après lithiation à 3500 mAh.g^{-1} ¹¹⁴.

I-3-1-3. Matériaux composites

Pour limiter la pulvérisation du silicium et la déconnexion entre le matériau actif et le réseau percolant, il est également possible de disperser le silicium dans une matrice composite. De multiples matériaux composites ont été réalisés dont voici seulement quelques exemples :

¹¹⁵ Cui, L. -F. ; Ruffo, R. ; Chan, C. K. ; Peng, H. ; Cui, Y. *Nano Lett.* **2009**, 9, 491-495

¹¹⁶ Song, T. ; Xia, J. ; Lee, J. -H. ; Lee, D. H. ; Kwon, M. S. ; Choi, J. -M. ; Wu, J. ; Doo, S. K. ; Chang, H. ; Park, W. I. ; Zhang, D. S. ; Kim, H. ; Huang, Y. ; Hwang, K. -C. ; Rogers, J. A. ; Paik, U. *Nano Lett.* **2010**, 10, 1710-1716

¹¹⁷ Kang, K. ; Lee, H. -S. ; Han, D. -W. ; Kim, G. -S. ; Lee, D. ; Lee, G. ; Kang, Y. -M. ; Jo, M. -H. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96, 053110-053113

¹¹⁸ Xu, W. L. ; Vegunta, S. S. S. ; Flake, J. C. *J. Power Sources* **2011**, 196, 8583-8589

¹¹⁹ Chan, C. K. ; Patel, R. N. ; O'Connell, M. J. ; Korgel, B. A. ; Cui, Y. *ACS Nano* **2010**, 4, 1443-1450

¹²⁰ Schulz, D. L. ; Hoey, J. ; Smith, J. ; Elangovan, A. ; Wu, X. ; Akhatov, I. ; Payne, S. ; Moore, J. ; Boudjouk, P. ; Pederson, L. ; Xiao, J. ; Zhang, J. G. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, 13, A143-A145

¹²¹ Xu, W. L. ; Flake, J. C. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, A41-A45

¹²² McDowell, M. T. ; Lee, S. W. ; Ryu, I. ; Wu, H. ; Nix, W. D. ; Choi, J. W. ; Cui, Y. *Nano Lett.* **2011**, 11, 4018-4025

¹²³ Sim, S. ; Oh, P. ; Park, S. ; Cho, J. *Adv. Mater.* **2013**, DOI : 10.1002/adma.201301454

¹²⁴ Peng, K. -Q. ; Wang, X. ; Li, L. ; Hu, Y. ; Lee, S. -T. *Nano Today* **2013**, 8, 75-97

¹²⁵ Ge, M. ; Rong, J. ; Fang, X. ; Zhou, C. *Nano Lett.* **2012**, 12, 2318-2323

silicium/carbone^{126,127,128}, FeSi_6 ¹²⁹ ou encore Mg_2Si ¹³⁰. Les techniques pour obtenir ces matériaux sont également très variées : broyage énergétique^{131,132,133,134}, mélange avec un précurseur suivi d'une pyrolyse^{135,136} ou encore CVD¹³⁷. La matrice composite obtenue permet d'absorber l'expansion volumique du matériau actif et de maintenir un contact électronique entre le silicium et le réseau percolant. Les résultats électrochimiques associés sont particulièrement intéressants : par exemple, Datta *et al*¹³⁸ ont obtenu une capacité de plus de 800 mAh.g⁻¹ pendant 30 cycles pour un composite Si-C obtenu par broyage puis traitement thermique. Les auteurs attribuent ces performances à la bonne dispersion du silicium dans la matrice carbonée (Figure I-16). Magasinski *et al*¹³⁷ ont quant à eux réussi à maintenir une capacité de 1600 mAh.g⁻¹ pendant plus de 100 cycles pour un matériau composite Si-C obtenu par CVD.

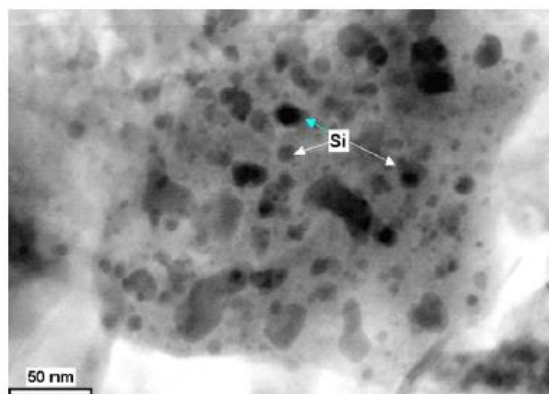


Figure I-16. Composite Si-C obtenu par broyage puis traitement thermique¹³⁸. Le silicium est dispersé dans une matrice carbonée.

¹²⁶ Alias, M. ; Crosnier, O. ; Sandu, I. ; Jestin, G. ; Papadimopoulos, A. ; Le Cras, F. ; Schleich, D. M. ; Brousse, T. *J. Power Sources* **2007**, 174, 900-904

¹²⁷ Saint, J. ; Morcrette, M. ; Larcher, D. ; Laffont, L. ; Beattie, S. ; Pérès, J. -P. ; Talaga, D. ; Couzi, M. ; Tarascon, J. -M. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1765-1774

¹²⁸ Paireau, C., *Thèse*, Université d'Orléans **2012**

¹²⁹ Li, T. ; Cao, Y. L. ; Ai, X. P. ; Yang, H. X. *J. Power Sources* **2008**, 184, 473-476

¹³⁰ Yan, J. M. ; Huang, H. Z. ; Zhang, J. ; Yang, Y. *J. Power Sources* **2008**, 175, 547-552

¹³¹ Liu, Y. ; Hanai, K. ; Horikawa, K. ; Imanishi, N. ; Hirano, A. ; Takeda, Y. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 89, 80-84

¹³² Chen, Y. ; Qian, J. ; Cao, Y. ; Yang, H. ; Ai, X. *ACS Applied Mater. Interfaces* **2012**, 4, 3753-3758

¹³³ Chen, X. ; Li, X. ; Ding, F. ; Xu, W. ; Xiao, J. ; Cao, Y. ; Meduri, P. ; Liu, J. ; Graff, G. L. ; Zhang, J. -G. *Nano Lett.* **2012**, 12, 4124-4130

¹³⁴ Rousselot, S. ; Gauthier, M. ; Mazouzi, D. ; Lestriez, B. ; Guyomard, D. ; Roué, L. *J. Power Sources* **2012**, 202, 262-268

¹³⁵ Yang, Z. ; Guo, J. ; Xu, S. ; Yingchao, Y. ; Abruna, H. D. ; Archer, L. A. *Electrochem. Comm.* **2013**, 28, 40-43

¹³⁶ Lai, J. ; Guo, H. ; Wang, Z. ; Li, X. ; Zhang, X. ; Wu, F. ; Yue, P. *J. Alloys Compd.* **2012**, 530, 30-35

¹³⁷ Magasinski, A. ; Dixon, P. ; Hertzberg, B. ; Kvit, A. ; Ayala, J. ; Yushin, G. *Nat. Mater.* **2010**, 9, 353-358

¹³⁸ Datta, M. K. ; Kumta, P. N. *J. Power Sources* **2007**, 165, 368-378

Peu de travaux ont porté spécifiquement sur les stratégies mises en œuvre pour éviter la formation d'agrégats de silicium au cours du cyclage. Néanmoins, Li *et al*^{139,140} suggèrent qu'un revêtement à base de carbone par exemple à la surface des particules pourrait limiter ce phénomène.

I-3-1-4. Conditions de cyclage

Afin de réduire l'expansion volumique, et donc la pulvérisation des particules de silicium, il est naturellement possible de limiter la capacité, c'est-à-dire la quantité d'ions Li^+ insérée lors du cyclage. Par ailleurs, comme évoqué plus haut, dans certaines conditions, une phase cristalline $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ peut se former en toute fin de lithiation lorsque le potentiel de l'électrode devient inférieur à 50 mV. La formation de cette phase a été reconnue par plusieurs groupes comme étant néfaste pour la cyclabilité des électrodes^{141,142}. Les auteurs l'expliquent par des contraintes mécaniques supplémentaires induites par la formation de $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ qui favoriseraient la pulvérisation des particules. La stratégie pour éviter ce phénomène est simplement de faire cycliser les électrodes de silicium en évitant d'atteindre un potentiel inférieur à 50 mV¹⁴¹.

I-3-2. L'électrode

I-3-2-1. Conséquences des changements volumiques

Une électrode, positive ou négative, est généralement constituée d'un mélange de matériau actif, d'un agent conducteur et d'un liant polymérique enduit sur un collecteur de courant métallique. Les variations de volume du silicium provoquent des contraintes mécaniques au sein de l'électrode. Ces contraintes importantes peuvent engendrer (i) une décohésion de l'électrode à l'origine d'une déconnexion d'une partie du matériau actif du réseau percolant et (ii) une délamination de l'électrode qui ne serait plus en contact avec le collecteur de courant^{143,144}. Dans les deux cas, une perte de capacité est observée. Naturellement, pour limiter les contraintes mécaniques, il est possible de diminuer la proportion de silicium et au contraire d'augmenter les proportions de liant et d'agent conducteur. Par exemple, une étude très complète de Bridel *et al*¹⁴⁵ montre que dans le cas d'une électrode constituée de

¹³⁹ Li, H. ; Shi, L. ; Lu, W. ; Huang, X. ; Chen, L. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, A915-A922

¹⁴⁰ Li, H. ; Shi, L. ; Wang, Q. ; Chen, L. ; Huang, X. *Solid State Ionics* **2002**, 148, 247-258

¹⁴¹ Obrovac, M. N. ; Christensen, L. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7, A93-A96

¹⁴² Kang, Y. -M. ; Go, J. -Y. ; Lee, S. -M. ; Choi, W. -U. *Electrochem. Comm.* **2007**, 9, 1276-1281

¹⁴³ Zhang, W. -J. *J. Power Sources* **2011**, 196, 13-24

¹⁴⁴ Kasavajjula, U. ; Wang, C. ; Appleby, A. J. *J. Power Sources* **2007**, 163, 1003-1039

¹⁴⁵ Bridel, J. -S. ; Azais, T. ; Morcrette, M. ; Tarascon, J. -M. ; Larcher, D. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 1229-1241

nanoparticules de silicium, de carbone divisé et de carboxymethylcellulose (CMC), les meilleures performances électrochimiques sont obtenues avec une formulation de 33% de chacun des constituants : 3000 mAh.g^{-1} pendant plus de 100 cycles. Néanmoins, comme souligné par les auteurs, cette stratégie conduit à une diminution de la quantité de matière active et par conséquent de la densité d'énergie de l'électrode

I-3-2-2. Le liant

Le rôle du liant polymérique est, entre autres, de maintenir l'ensemble des constituants liés entre eux et au collecteur de courant. La nature du liant est ainsi un des paramètres clés concernant les performances électrochimiques des électrodes à base de silicium. En 2007, Li *et al*¹⁴⁶ compare les performances électrochimiques de trois lots d'électrodes de silicium. Seule la nature du liant change d'un lot à l'autre : le premier contient du polyfluorure de vinylidène (PVDF), le deuxième un mélange de CMC et de styrène butadiène (SBR) et le troisième seulement de la CMC (Figure I-17).

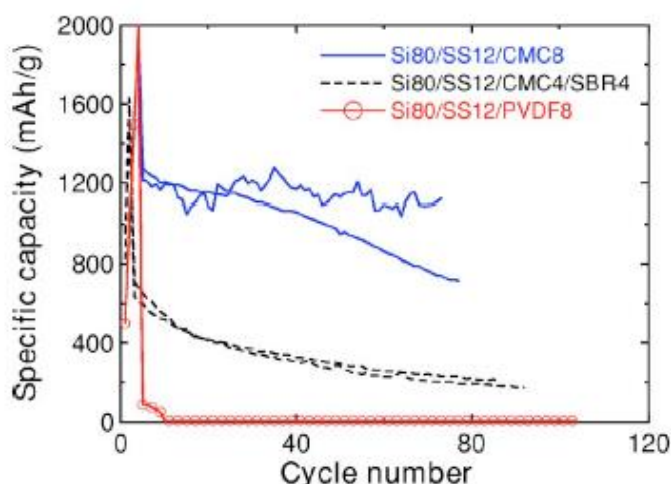


Figure I-17. Capacité spécifique en fonction du nombre de cycles pour des électrodes constituées de silicium, de noir de carbone et d'un liant polymérique (PVDF, CMC+SBR ou CMC seule)¹⁴⁶. Deux électrodes ont été cyclées pour chaque formulation.

Les résultats sont bien meilleurs lorsque le liant utilisé est la CMC seule. Les raisons de cette amélioration de la cyclabilité ne peuvent pas *a priori* s'expliquer par un meilleur comportement mécanique de la CMC qui présente une elongation avant rupture plus faible que le PVDF : 5% pour la CMC contre près de 50% pour le PVDF^{147,148}. La justification est

¹⁴⁶ Li, J. ; Lewis, R. B. ; Dahn, J. R. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, 10, A17-A20

¹⁴⁷ Magasinski, A. ; Zdyrko, B. ; Kovalenko, I. ; Herzberg, B. ; Burtovyy, R. ; Huebner, C. F. ; Fuller, T. F. ; Luzinov, I. ; Yushin, G. *ACS Applied Mater. Interfaces* **2010**, 2, 3004-3010

plutôt à trouver dans l'interaction entre le liant et les particules de silicium. Selon Bridel *et al*¹⁴⁹, des liaisons hydrogène se formeraient entre les molécules de CMC et la surface du silicium. Cette hypothèse est approuvée par Munao *et al*¹⁴⁸ : les faibles liaisons hydrogène entre le liant et le silicium sont susceptibles de se reformer en permanence lors des changements volumiques et ainsi favoriser une bonne cohésion de l'électrode. Pour d'autres groupes^{150,151}, ces liaisons seraient plutôt de nature covalente : une réaction d'estérification aurait lieu lors de la formulation de l'encre de l'électrode entre les groupements carboxyliques de la CMC et les fonctions silanols à la surface du silicium. Cette réaction peut d'ailleurs être favorisée et les performances de l'électrode obtenue améliorées en formulant l'encre de l'électrode à pH = 3¹⁵². A l'inverse du PVDF, la CMC est soluble dans l'eau et relativement bon marché. Depuis 2007, c'est le liant le plus couramment utilisé dans les formulations d'électrodes de silicium. Il est intéressant de noter que même si la CMC apparaît comme un liant performant, le cyclage et les changements volumiques du silicium sont à l'origine d'une dynamique de l'électrode. Mazouzi *et al*¹⁵³ et Bridel *et al*¹⁵⁴ ont ainsi constaté une augmentation importante de l'épaisseur d'électrodes formulées avec de la CMC au cours du cyclage et ce dès le premier cycle.

Quelques études portent sur l'utilisation de liants alternatifs à la CMC. En voie organique, l'utilisation de polyamide imide (PAI) a été proposée¹⁵⁵. En voie aqueuse, plusieurs liants qui comportent des groupements carboxyliques semblent prometteurs, notamment l'acide polyacrylique^{156,157,158} (PAA) et l'alginate¹⁵⁹. Comme pour la CMC, ces groupements carboxyliques favoriseraient une interaction forte entre les particules de silicium et le liant

¹⁴⁸ Munao, D. ; van Erven, J. W. M. ; Valvo, M. ; Garcia-Tamayo, E. ; Kelder, E. M. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6695-6702

¹⁴⁹ Bridel, J. -S. ; Azaïs, T. ; Morcrette, M. ; Tarascon, J. -M. ; Larcher, D. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1229-1241

¹⁵⁰ Lestriez, B. ; Bahri, S. ; Sandu, I. ; Roué, L. ; Guyomard, D. *Electrochem. Comm.* **2007**, *9*, 2801-2805

¹⁵¹ Hochgatterer, N. S. ; Schweiger, M. R. ; Koller, S. ; Raimann, P. R. ; Wöhrle, T. ; Wurm, C. ; Winter, M. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, A76-A80

¹⁵² Mazouzi, D. ; Lestriez, B. ; Roué, L. ; Guyomard, D. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*, A215-A218

¹⁵³ Mazouzi, D. ; Delpuech, N. ; Oumellal, Y. ; Gauthier, M. ; Cerbelaud, M. ; Gaubicher, J. ; Dupré, N. ; Moreau, P. ; Guyomard, D. ; Roué, L. ; Lestriez, B. *J. Power Sources* **2012**, *220*, 180-184

¹⁵⁴ Bridel, J. -S. ; Azaïs, T. ; Morcrette, M. ; Tarascon, J. -M. ; Larcher, D. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A750-A759

¹⁵⁵ Choi, N. -S. ; Yew, K. -H. ; Choi, W. -U. ; Kim, S. S. *J. Power Sources* **2008**, *177*, 590-594

¹⁵⁶ Magasinski, A. ; Zdyrko, B. ; Kovalenko, I. ; Herzberg, B. ; Burtovyy, R. ; Huebner, C. F. ; Fuller, T. F. ; Luzinov, I. ; Yushin, G. *ACS Applied Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 3004-3010

¹⁵⁷ Han, Z. -H. ; Yabuuchi, N. ; Shimomura, K. ; Murase, M. ; Yui, H. ; Komaba, S. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9014-9020

¹⁵⁸ Komaba, S. ; Yabuuchi, N. ; Ozeki, T. ; Han, Z. J. ; Shimomura, K. ; Yui, H. ; Katayama, Y. ; Miura, T. J. *Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 1380-1389

¹⁵⁹ Kovalenko, I. ; Zdyrko, B. ; Magasinski, A. ; Hertzberg, B. ; Milicev, Z. ; Burtovyy, R. ; Luzinov, I. ; Yushin, G. *Science* **2011**, *334*, 75-79

polymérique. Les performances électrochimiques obtenues sont très prometteuses. Par exemple, Kovalenko *et al*¹⁵⁹ réussissent à cycliser une électrode constituée de nano silicium et d'alginate à 2000 mAh.g⁻¹ pendant plus de 100 cycles ; la capacité de la même électrode mais qui contient de la CMC chute à moins de 1000 mAh.g⁻¹ après une quinzaine de cycles. Les auteurs expliquent cette différence de comportement électrochimique principalement par une concentration plus élevée et une répartition plus homogène des groupements carboxyliques dans l'alginate. Han *et al*¹⁵⁷ parviennent quant à eux à maintenir une capacité de près de 1000 mAh.g⁻¹ pendant 140 cycles pour un composite Si / graphite formulé avec du PAA en partie neutralisé par de l'hydroxyde de sodium ; ce liant conférerait à l'électrode une porosité initiale particulière permettant d'accueillir l'expansion volumique des particules de silicium.

I-3-2-3. L'agent conducteur

Pour maintenir la cohésion de l'électrode, il semble également avantageux d'utiliser un agent conducteur sous forme de fibres, fils ou nanotubes de carbone. Lestriez *et al*¹⁶⁰ montrent par exemple une amélioration nette des performances lorsque le noir de carbone est remplacé par un mélange de fibres et de nanotubes de carbone. Le réseau percolant « hiérarchique » obtenu permet d'absorber l'expansion volumique des particules et de les maintenir connectées électroniquement (plutôt le rôle des nanotubes flexibles) tout en conservant la cohésion de l'électrode (plutôt le rôle des fibres).

I-3-2-4. Le collecteur de courant

En plus de limiter la décohésion à l'intérieur de l'électrode, il est possible d'améliorer l'interface entre l'électrode et le collecteur de courant. Par exemple, Reyter *et al*¹⁶¹ ont comparé les performances obtenues pour une électrode de silicium enduite sur deux collecteurs de cuivre différents : la surface du premier peut être décrite comme étant plane, la surface du deuxième est obtenue après un traitement électrochimique, elle est beaucoup plus rugueuse et possède une surface développée plus importante. Les auteurs constatent une perte de capacité liée à la déconnexion du matériau actif beaucoup plus faible dans le deuxième cas, ce résultat est attribué à une meilleure adhésion de l'électrode au collecteur de courant.

¹⁶⁰ Lestriez, B. ; Desaeve, S. ; Danet, J. ; Moreau, P. ; Plée, D. ; Guyomard, D. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*, A76-A80

¹⁶¹ Reyter, D. ; Rousselot, S. ; Mazouzi, D. ; Gauthier, M. ; Moreau, P. ; Lestriez, B. ; Guyomard, D. ; Roué, L. *J. Power Sources* **2013**, *239*, 308-314

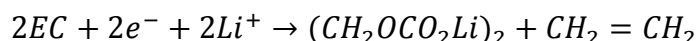
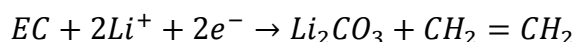
I-3-3. La Solid Electrolyte Interphase

I-3-3-1. Composition

La formation d'une couche de passivation sur les électrodes a été mise en évidence dans les années 1970 dans un premier temps sur des métaux alcalins trempés dans une solution non aqueuse¹⁶². En 1979, Peled¹⁶³ démontre qu'elle possède les caractéristiques d'un électrolyte solide : conductrice ionique et isolante électronique et la baptise Solid Electrolyte Interphase (SEI). Elle est constituée des produits de réduction de l'électrolyte ; sa composition et son comportement sont donc fonctions de ce dernier. La SEI qui se forme sur des électrodes de graphite a été largement étudiée depuis une vingtaine d'années et il a été démontré qu'elle jouait un rôle clé dans les performances électrochimiques des accumulateurs Li-ion, notamment concernant ses aspects sécurité et cyclabilité^{164,165,166}. De nombreuses techniques de caractérisation ont été utilisées pour analyser cette SEI : XPS, RMN, AFM, SIMS, TOF-SIMS et MET pour n'en citer que quelques-unes¹⁶⁷. Ainsi, lorsque l'électrolyte utilisé est un sel de LiPF₆ dissous dans un mélange de carbonates, la SEI se forme à la surface de l'électrode de graphite lorsque le potentiel devient inférieur à 1 V. Les produits de réduction des anions PF₆⁻ sont typiquement des composés inorganiques tels LiF selon la réaction¹⁶⁷ :



La réduction des solvants carbonates conduit quant à elle plutôt à la formation d'espèces organiques (CH₂=CH₂, ROCO₂Li) selon les réactions suivantes¹⁶⁷ :



Sur des électrodes de graphite, cette SEI se forme principalement lors de la première décharge électrochimique ; elle engendre une consommation irréversible d'ions lithium et d'électrons au premier cycle. Lors des cycles suivants, une dynamique de cette SEI a pu être mise en évidence aussi bien au niveau de l'épaisseur que de la composition¹⁶⁸. Par XPS, sur un même

¹⁶² Dey, A. N. *The Electrochemical Society Meeting* **1970**, Atlantic City, New Jersey, Paper N°62

¹⁶³ Peled, E. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 2047-2051

¹⁶⁴ Funabiki, A. ; Inaba, M. ; Abe, T. ; Ogumi, Z. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 2443-2448

¹⁶⁵ Peled, E. ; Golodnitsky, D. ; Ardel, G. ; Menachem, C. ; Bar-Tow, D. ; Eshkenazy, V. *Mat. Res. Soc. Symp.* **1995**, *393*, 209

¹⁶⁶ Peled, E. ; Golodnitsky, D. ; Ardel, G. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L208-L210

¹⁶⁷ *Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase*, Balbuena, P. B. ; Wang, Y. Eds, Imperial College Press: London, U.K., **2004**

¹⁶⁸ Bryngelsson, H. ; Stjern Dahl, M. ; Gustafsson, T. ; Edström, K. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 970-975

cycle, une épaisseur plus importante est constatée lorsque le graphite est lithié¹⁶⁸. En vieillissement également, une légère augmentation de l'épaisseur est observée entre le 3^{ème} et le 50^{ème} cycle¹⁶⁸. En effet, à la fin du 3^{ème} cycle, un signal à 284,5 eV correspondant à la présence de graphite est clairement visible sur le spectre C 1s ; après 50 cycles, ce signal a complètement disparu indiquant une augmentation de l'épaisseur de la SEI. La composition de la SEI évolue aussi légèrement ; de même que pour l'épaisseur, elle semble dépendre de l'état de charge de l'électrode et du nombre de cycles. Malgré cette relative dynamique, la stabilité de la SEI à la surface du graphite est remarquable et est un des facteurs qui expliquent le comportement exceptionnel de ce matériau actif qui peut être performant sur plusieurs milliers de cycles¹⁶⁹.

Lorsque l'électrode est cyclée dans un électrolyte équivalent (LiPF₆ dissous dans un mélange de carbonates), la composition de la SEI qui se forme à la surface du silicium est proche de celle décrite ci-dessus pour le graphite. Par XPS, Chan *et al*¹⁷⁰ et Philippe *et al*¹⁷¹ ont observé la formation d'espèces telles que LiF, Li₂CO₃ et ROCO₂Li lors du cyclage d'électrodes constituées respectivement de nanofils et de nanobilles de silicium. La Figure I-18 compare les spectres C 1s obtenus sur des électrodes de graphite et de silicium après la première lithiation. Si le rapport des pics varie selon le matériau actif, les environnements du carbone sont les mêmes dans les deux cas. Ces résultats ont été confirmés par une étude TOF-SIMS de Pereira-Nabais *et al*¹⁷².

¹⁶⁹ Marom, R. ; Amalraj, S. F. ; Leifer, N. ; Jacob, D. ; Aurbach, D. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 9938-9954

¹⁷⁰ Chan, C. K. ; Ruffo, R. ; Hong, S. S. ; Cui, Y. *J. Power Sources* **2009**, 189, 1132-1140

¹⁷¹ Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Allouche, J. ; Lindgren, F. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *Chem. Mater.* **2012**, 24, 1107-1115

¹⁷² Pereira-Nabais, C. ; Swiatowska, J. ; Chagnes, A. ; Ozanam, F. ; Gohier, A. ; Tran-Van, P. ; Cojocaru, C. – S. ; Cassir, M. ; Marcus, P. *Appl. Surf. Science* **2013**, 266, 5-16

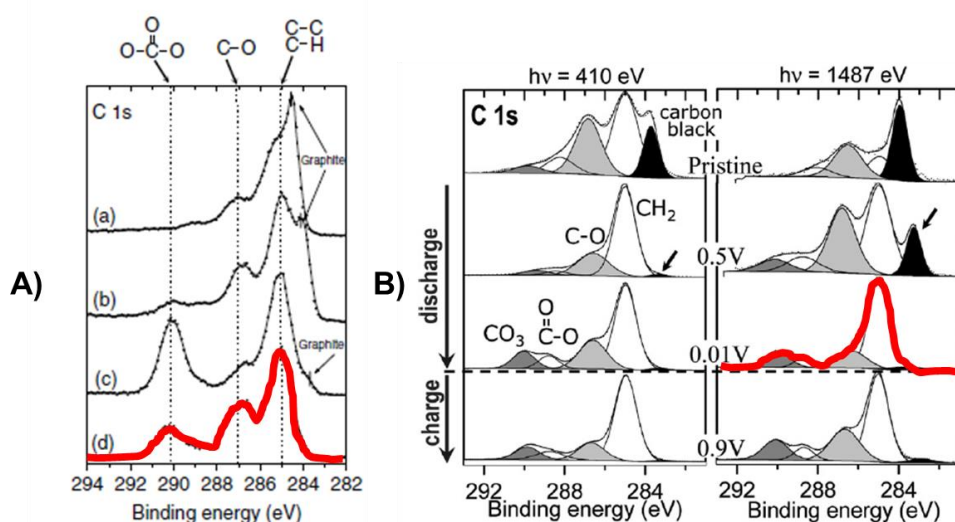


Figure I-18. En rouge, spectres C 1s obtenus dans des conditions d'analyse similaires sur A) une électrode de graphite¹⁷³ et B) une électrode de silicium¹⁷¹ après une première lithiation. Les électrodes ont été cyclées dans un électrolyte contenant du LiPF₆ dissous dans un mélange de carbonates.

I-3-3-2. Conséquences des changements volumiques

Néanmoins, contrairement au graphite, la surface du silicium est sujette à des mouvements importants lors du cyclage. Les variations volumiques engendrent une instabilité de cette SEI qui se fracture et se reforme perpétuellement entraînant une consommation irréversible d'électrons et d'ions lithium à chaque cycle^{174,175}. Ce phénomène se traduit d'abord par une efficacité coulombique très inférieure à 1. Cette formation de SEI en grande quantité entraîne également une augmentation importante de la masse de l'électrode de silicium lors du cyclage. Mazouzi *et al*¹⁷⁶ ont ainsi constaté que la masse d'une électrode pouvait être multipliée par 4 (correspondant dans leur cas à une capacité irréversible cumulée de 5000 mAh.g⁻¹) lors du cyclage. Cette accumulation de produits de dégradation peut provoquer une augmentation de la résistance au transport ionique et une diminution de la conductivité électronique au sein de l'électrode¹⁷⁷. Selon Oumellal *et al*¹⁷⁸, la SEI générée obstruerait les pores de l'électrode à l'origine d'une baisse de la conductivité ionique et d'une augmentation

¹⁷³ Leroy, S. ; Blanchard, F. ; Dedryvère, R. ; Martinez, H. ; Carré, B. ; Lemordant, D. ; Gonbeau, D. *Surf. Interface Anal.* **2005**, 37, 773-781

¹⁷⁴ Szczech, J. R. ; Jin, S. *Energy Environ. Science* **2011**, 4, 56-72

¹⁷⁵ Zhang, W. -J. *J. Power Sources* **2011**, 196, 13-24

¹⁷⁶ Mazouzi, D. ; Delpuech, N. ; Oumellal, Y. ; Gauthier, M. ; Cerbelaud, M. ; Gaubicher, J. ; Dupré, N. ; Moreau, P. ; Guyomard, D. ; Roué, L. ; Lestriez, B. *J. Power Sources* **2012**, 220, 180-184

¹⁷⁷ Wu, H. ; Cui, Y. *Nano Today* **2012**, 7, 414-429

¹⁷⁸ Oumellal, Y. ; Delpuech, N. ; Mazouzi, D. ; Dupré, N. ; Gaubicher, J. ; Moreau, P. ; Soudan, P. ; Lestriez, B. ; Guyomard, D. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 6201-6208

de la polarisation de l'électrode. Pour essayer de limiter cette réactivité permanente de la surface, deux stratégies ont été principalement explorées.

I-3-3-3. Les nanostructures

La première a pour objectif de diminuer la sollicitation mécanique de la SEI qui se forme à la surface des particules. En utilisant un matériau actif constitué pour partie de silicium mais très astucieusement nanostructuré lors de sa synthèse, plusieurs groupes sont parvenus à des résultats particulièrement prometteurs. L'objectif des synthèses décrites ci-après est d'obtenir une particule de silicium confinée dans une coquille par exemple en carbone. Cette coquille de carbone n'est pas complètement remplie par le silicium mais contient en plus une porosité qui accueille l'expansion volumique du matériau actif lors du cyclage. L'électrolyte ne pénétrant pas à l'intérieur de la nanostructure, la SEI se formerait à la surface de la coquille de carbone qui est stable lors du cyclage^{179,180,181,182,183}. Ainsi, en déposant successivement du carbone et du silicium par décomposition à haute température de C_3H_6 et SiH_4 sur des membranes en alumine poreuse, Hertzberg *et al*¹⁸³ ont synthétisé des tubes de carbone dont la paroi interne est recouverte de silicium (Figure I-19). Une capacité stable de 800 mAh.g^{-1} pour le matériau composite Si-C (ou 1700 mAh.g^{-1} en considérant seulement la masse de silicium) est obtenue pendant 250 cycles. Liu *et al*¹⁸⁰ ont synthétisé un « jaune-coquille » : une nanoparticule de silicium est couverte d'une couche sacrificielle de SiO_2 puis d'un précurseur de carbone constitué de polydopamine ; s'ensuivent une pyrolyse puis une attaque HF en vue respectivement d'obtenir la coquille de carbone puis d'éliminer la silice pour éliminer le « blanc » et faire apparaître la porosité au sein de la structure (Figure I-20). Les auteurs parviennent à maintenir une capacité stable de 1500 mAh.g^{-1} pendant 1000 cycles.

¹⁷⁹ Hwang, T. H. ; Lee, Y. M. ; Kong, B. -S. ; Seo, J. -S. ; Choi, J. W. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 802-807

¹⁸⁰ Liu, N. ; Wu, H. ; McDowell, M. T. ; Yao, Y. ; Wang, C. ; Cui, Y. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3315-3321

¹⁸¹ Wu, H. ; Zheng, G. ; Liu, N. ; Carney, T. J. ; Yang, Y. ; Cui, Y. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 904-909

¹⁸² Wu, H. ; Chan, G. ; Choi, J. W. ; Ryu, I. ; Yao, Y. ; McDowell, M. T. ; Lee, S. W. ; Jackson, A. ; Yang, Y. ; Hu, L. ; Cui, Y. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 310-315

¹⁸³ Hertzberg, B. ; Alexeev, A. ; Yushin, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8548-8549

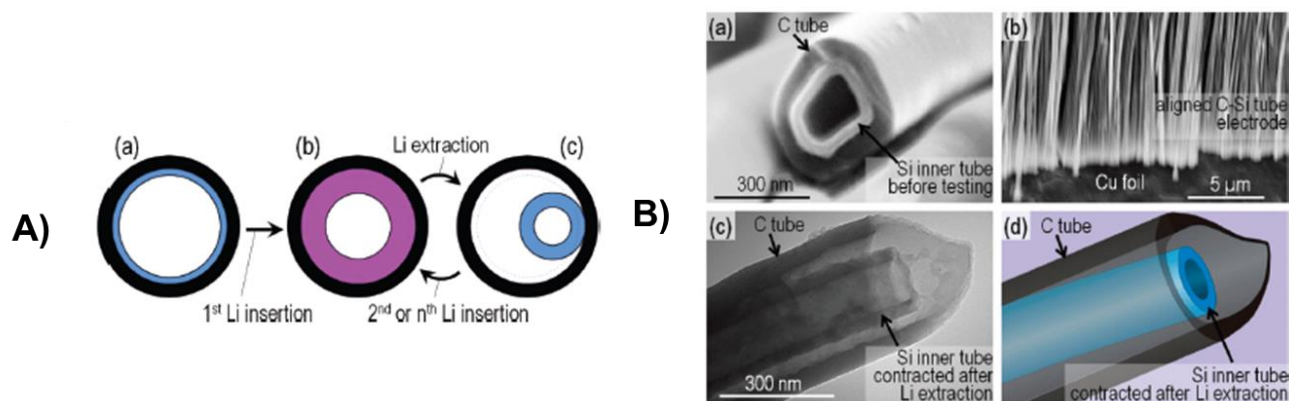


Figure I-19. A) Cyclage schématique d'un tube de carbone dont la paroi interne est couverte d'une épaisseur de silicium. B) Images MEB et MET de la nanostructure effectivement obtenue¹⁸³

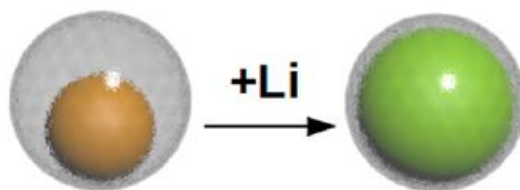


Figure I-20. Structure et cyclage schématique d'un « jaune-coquille »¹⁸⁰

I-3-3-4. L'électrolyte

Dans l'objectif de former une SEI plus stable au cours du cyclage électrochimique de l'électrode, la deuxième stratégie principale est de modifier l'électrolyte dont la composition a un impact direct sur la constitution et donc le comportement de la SEI. La plupart des études réalisées en ce sens utilise comme électrolyte de référence le sel LiPF_6 dissous dans un mélange de carbonates auquel est ajouté un additif en quantité plus ou moins importante. Quelques travaux concernent l'anhydride succinique^{184,185} : une amélioration des performances électrochimiques est constatée aussi bien pour des films de silicium amorphe que pour des nanofils lors de l'ajout de cet additif. L'anhydride succinique limiterait la décomposition du sel LiPF_6 et la SEI qui se formerait alors aurait une teneur plus importante en Li_2CO_3 . La composition obtenue conférerait à la SEI un meilleur comportement mécanique.

¹⁸⁴ Han, G. -B. ; Ryou, M. -H. ; Cho, K. Y. ; Lee, Y. M. ; Park, J.-K. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3709-3714

¹⁸⁵ Li, Y. ; Xu, G. ; Yao, Y. ; Xue, L. ; Zhang, S. ; Lu, Y. ; Toprakci, O. ; Zhang, X. *J. Solid State Electrochem.* **2013**, *17*, 1393-1399

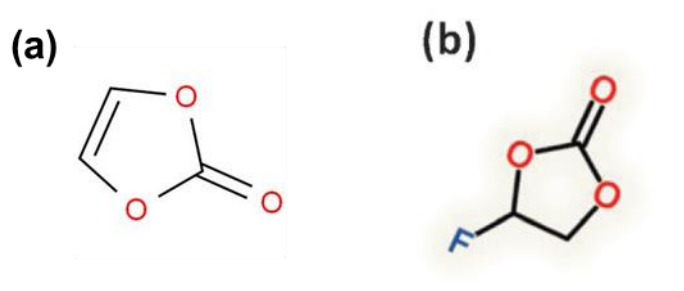


Figure I-21. Molécules de (a) carbonate de vinylène et (b) carbonate de fluoroéthylène¹⁹⁰.

Plusieurs équipes se sont par ailleurs intéressées à l'effet de l'ajout de VC ou de FEC dans l'électrolyte ; les représentations de Lewis de ces molécules sont représentées Figure I-21. Le VC est souvent présent dans les électrolytes utilisés avec des électrodes de graphite car il permet entre autres de limiter l'exfoliation¹⁸⁶. Son impact s'est également révélé particulièrement bénéfique pour le silicium^{187,188} : pour des films de silicium de 500 nm, Ulldemolins *et al*¹⁸⁷ ont observé une rétention de capacité de 84% après 500 cycles avec une efficacité coulombique supérieure à 99% dès le 2^{ème} cycle dans un électrolyte contenant 1 M LiPF₆ dissous dans un mélange de EC / DMC / PC avec 2% de VC. Sans VC, après 500 cycles également, seul 10% de la capacité est restituée. Selon les auteurs, le VC limiterait l'apparition de fractures dans le film de silicium en formant une SEI plus stable. L'autre additif majeur étudié pour les électrodes de silicium est le FEC^{189,190,191}. Que le silicium soit sous forme de nanofils, de films ou bien de nanobilles, l'ajout de FEC améliore nettement les performances électrochimiques (efficacité coulombique et capacité de rétention) de l'électrode. A titre d'exemple, la Figure I-22 représente les résultats obtenus par Etacheri *et al*¹⁹¹ pour des nanofils. Selon les auteurs, en présence de FEC, la SEI formée est plus fine et plus riche en polycarbonates ; ces propriétés seraient favorables à un bon comportement mécanique de la SEI qui améliorerait les performances électrochimiques de l'électrode.

¹⁸⁶ *Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase*, Balbuena, P. B. ; Wang, Y. Eds, Imperial College Press: London, U.K., **2004**

¹⁸⁷ Ulldemolins, M. ; Le Cras, F. ; Pecquenard, B. ; Phan, V. P. ; Martin, L. ; Martinez, H. *J. Power Sources* **2012**, *206*, 245-252

¹⁸⁸ Chen, L. ; Wang, K. ; Xie, X. ; Xie, J. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 538-543

¹⁸⁹ Choi, N. -S. ; Yew, K. H. ; Lee, K. Y. ; Sung, M. ; Kim, H. ; Kim, S. -S. *J. Power Sources* **2006**, *161*, 1254-1259

¹⁹⁰ Lin, Y. -M. ; Klavetter, K. C. ; Abel, P. R. ; Davy, N. C. ; Snider, J. L. ; Heller, A. ; Mullins, C. B. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7268-7270

¹⁹¹ Etacheri, V. ; Haik, O. ; Goffer, Y. ; Roberts, G. A. ; Stefan, I. C. ; Fasching, R. ; Aurbach, D. *Langmuir* **2012**, *28*, 965-976

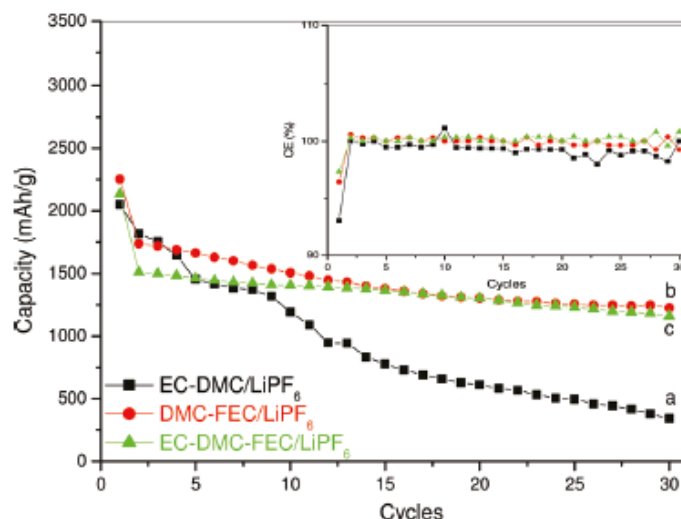


Figure I-22. Performances électrochimiques obtenues sur des électrodes constituées de nanofils de silicium dans plusieurs électrolytes¹⁹¹. La teneur en FEC est de 10%.

I-3-4. Les oxydes de silicium

Le comportement des oxydes présents à la surface des particules de silicium semble jouer également un rôle important sur les performances électrochimiques des électrodes. Le silicium est recouvert d'une couche d'oxydes dont l'épaisseur et la nature peuvent varier d'un matériau à l'autre mais qui est typiquement de l'ordre du nanomètre et qui est constituée au moins en partie de SiO₂. L'évolution de cette couche d'oxydes lors du cyclage n'est pas encore complètement comprise et a fait l'objet de plusieurs études. Pour Saint *et al*¹⁹², l'enthalpie libre ΔG^0 de la réaction $SiO_2 + 4Li \rightarrow Si + 2Li_2O$ est égale à -72 kJ / (mole de SiO₂). Cette valeur correspond à $\Delta E^0 = 0,19$ V vs Li⁺ / Li. D'après les auteurs, un potentiel inférieur de 1 V à la valeur du potentiel d'équilibre, soit -0,8 V vs Li⁺ / Li, est nécessaire pour que ce genre de réactions de conversion se produise. Il est donc *a priori* impossible que la couche de SiO₂ soit réduite au cours du cyclage selon cette réaction. En revanche, Lee *et al*¹⁹³, en utilisant des résultats obtenus par spectroscopie d'impédance, concluent que la couche d'oxydes initiale est complètement réduite lors de la première lithiation. D'autres groupes de recherches ont observé par RMN et XPS l'apparition lors du cyclage d'une nouvelle phase attribuée à Li_xSiO_y^{194,195,196}. D'après les travaux de Philippe *et al*¹⁹⁶, lors de la première

¹⁹² Saint, J. ; Morcrette, M. ; Larcher, D. ; Laffont, L. ; Beattie, S. ; Pérès, J. -P. ; Talaga, D. ; Couzi, M. ; Tarascon, J. -M. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1765-1774

¹⁹³ Lee, Y. M. ; Lee, J. Y. ; Shim, H. -T. ; Lee, J. -K. ; Park, J. -K. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, A515-A519

¹⁹⁴ Guo, B. ; Shu, J. ; Wang, Z. ; Yang, H. ; Shi, L. ; Liu, Y. ; Chen, L. *Electrochem. Comm.* **2008**, 10, 1876-1878

¹⁹⁵ Sun, Q. ; Zhang, B. ; Fu, Z. -W. *Appl. Surf. Science* **2008**, 254, 3774-3779

lithiation, SiO_2 évoluerait en Li_2O et Li_4SiO_4 selon les réactions $\text{SiO}_2 + 4\text{Li} \rightarrow \text{Si} + 2\text{Li}_2\text{O}$ et $2\text{SiO}_2 + 4\text{Li} \rightarrow \text{Si} + \text{Li}_4\text{SiO}_4$. Néanmoins, SiO_2 ne serait pas complètement réduit lors de cette étape et une couche résiduelle est observée lors des cycles suivants. En présence d'un électrolyte à base de LiPF_6 , toujours grâce à des analyses XPS, les auteurs constatent une évolution de SiO_2 en SiO_xF_y lors du vieillissement de l'électrode¹⁹⁷. Ce composé fluoré localisé à l'extrême surface du silicium nuirait à l'interaction entre les particules de matériau actif et la CMC et serait en partie responsable de la dégradation des performances électrochimiques de l'électrode lors du cyclage. La formation de ce composé fluoré n'est en revanche pas observée lorsque le sel de lithium dissous dans l'électrolyte est LiFSI ¹⁹⁸, probablement grâce à une teneur moins importante en fluor du sel.

I-3-5. Conclusion

Les changements volumiques subis par le silicium lors du cyclage ont des conséquences importantes aussi bien au niveau du matériau actif que de l'électrode. Les premières recherches ont principalement concerné le matériau actif et le liant polymérique pour répondre aux problématiques de pulvérisation des particules et de décohésion de l'électrode. Effectivement, les performances électrochimiques ont pu être améliorées de façon significative notamment grâce à l'usage de nanoparticules et l'emploi de CMC au moins lorsque les électrodes sont cyclées face à du lithium métal. Cependant, les électrodes de silicium souffrent toujours d'une faible efficacité coulombique. C'est la formation perpétuelle de SEI qui serait principalement à l'origine de la capacité irréversible observée à chaque cycle. Plusieurs pistes sont particulièrement intéressantes : les nanostructures avec une interface électrode / électrolyte stable et les études sur la composition de l'électrolyte qui permettrait la formation d'une SEI mécaniquement performante. Pour essayer de résumer cette section, la Figure I-23 représente les principales conséquences du changement volumique des particules de silicium intervenant lors du cyclage et les solutions pour y remédier envisagées dans la littérature. Les doubles flèches noires qui relient les quatre blocs soulignent l'interdépendance de ces aspects : les différentes problématiques associées au cyclage du silicium et les solutions envisagées peuvent difficilement être envisagées

¹⁹⁶ Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Allouche, J. ; Lindgren, F. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *Chem. Mater.* **2012**, 24, 1107-1115

¹⁹⁷ Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 394-404

¹⁹⁸ Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9829-9842

séparément. Par exemple, l'utilisation de nanoparticules de silicium permet d'améliorer le comportement mécanique du matériau actif mais exacerbe les réactions de surface^{199,200}.

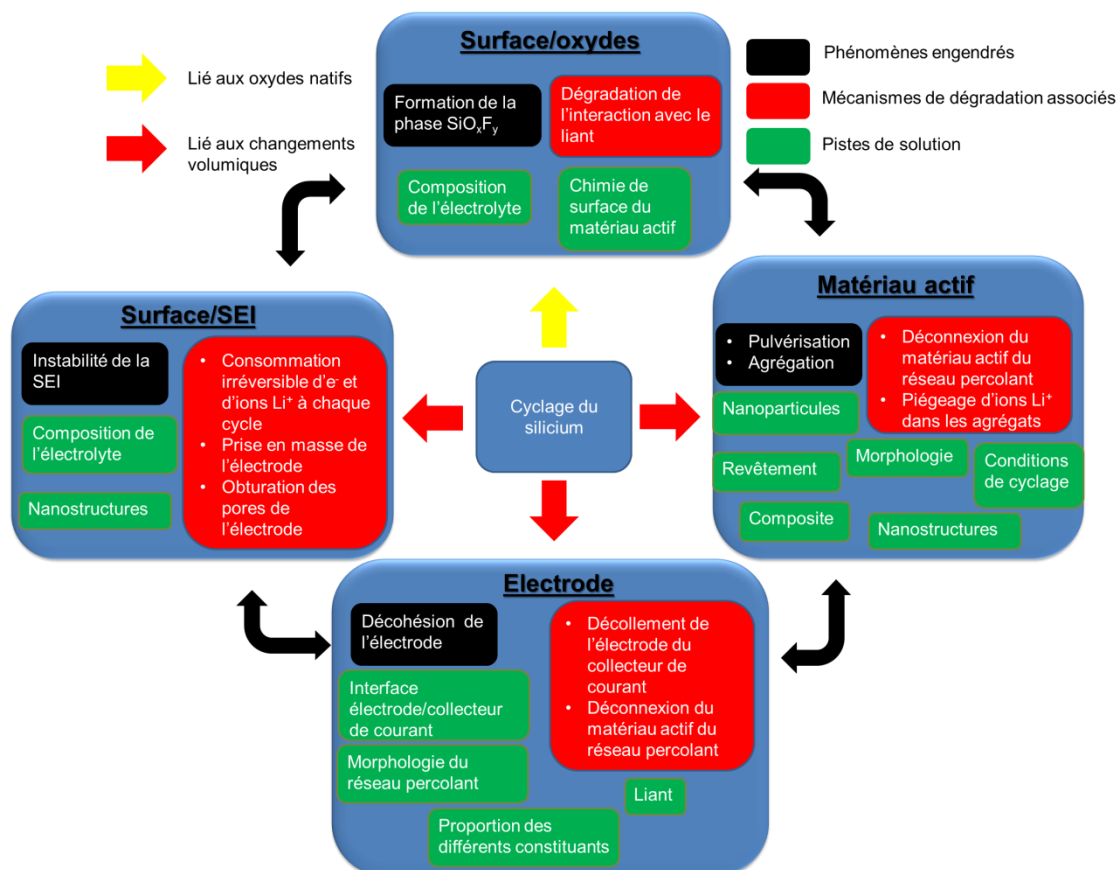


Figure I-23. Schéma récapitulatif des mécanismes de dégradation engendrés par le cyclage d'électrodes de silicium et des solutions envisagées dans la littérature.

¹⁹⁹ Bruce, P. G. ; Scrosati, B. ; Tarascon, J. –M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2930-2946

²⁰⁰ Arico, A. S. ; Bruce, P. ; Scrosati, B. ; Tarascon, J. –M. ; Van Schalkwijk, W. *Nat. Mater.* **2005**, 4, 366-377

I-4. Plan des travaux de thèse

Le silicium est un des matériaux prometteurs susceptible de remplacer le graphite en tant que matériau actif d'électrode négative. Cependant, sa capacité spécifique très élevée est couplée à des changements volumiques importants lors du cyclage. Les mécanismes de (dé)lithiation du silicium qui conduisent aux variations de volume des particules ont été largement étudiés. Au début des années 2000, grâce à des analyses par DRX, une amorphisation de la matière active, survenant dès la première lithiation, a été mise en évidence. Depuis, d'autres techniques de caractérisation essentiellement basées sur le MET ont permis d'étudier plusieurs aspects de ces mécanismes de (dé)lithiation à l'échelle de la particule : expansion volumique, fracturation, interface alliage Li_xSi amorphe / silicium cristallin notamment. Cependant, les alliages Li_xSi qui se forment lors du cyclage sont encore mal connus. Leur caractère amorphe les rend particulièrement délicats à analyser. Dans le cadre de cette thèse, une nouvelle approche utilisant une technique de caractérisation de surface est proposée pour étudier ces alliages : la Spectroscopie des Electrons Auger (AES). Les résultats obtenus sont décrits et discutés dans le chapitre II.

Les variations volumiques du silicium sont à l'origine d'une détérioration des performances électrochimiques lors du cyclage. De nombreux phénomènes associés à ces changements de volume peuvent expliquer la faible efficacité coulombique et la baisse rapide de la capacité observées sur les électrodes de silicium. Pour améliorer la tenue en cyclage et identifier les paramètres pertinents à étudier, il est important d'avoir une vision claire des mécanismes de dégradation. En combinant plusieurs techniques de caractérisation : XPS, AES, MEB, porosimétrie mercure et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), une électrode de silicium est analysée au cours du cyclage. Un mécanisme de dégradation est proposé. C'est l'objet du chapitre III.

A partir de l'analyse de ces résultats, l'influence de deux paramètres est étudiée dans le chapitre IV : l'électrolyte et les conditions de cyclage. Il est connu que la composition de l'électrolyte et en particulier l'ajout de FEC ont un impact important sur les performances électrochimiques des électrodes de silicium. En revanche, les conditions de cyclage et plus spécifiquement les « domaines de lithiation » du silicium ont été beaucoup moins étudiés dans la littérature. Nos résultats mettent en évidence leur influence sur les performances électrochimiques et ont permis l'assemblage d'un accumulateur Li-ion performant contenant une électrode de silicium.

II- Etude des mécanismes de (dé)lithiation du silicium par Spectroscopie des Electrons Auger (AES)

La lithiation du silicium conduit à une amorphisation de la matière active. Les alliages amorphes Li-Si qui se forment lors du cyclage sont particulièrement délicats à analyser et par conséquent peu connus. Dans ce chapitre, la technique de caractérisation de surface par Spectroscopie des Electrons Auger (AES) est proposée pour l'analyse de ces alliages et plus généralement pour l'étude des mécanismes de (dé)lithiation du silicium. La première partie du chapitre est consacrée à une description des principes de l'AES ainsi qu'à l'analyse d'alliages Li-Si cristallins de composition connue. Dans la deuxième partie, l'AES est utilisée pour étudier les mécanismes de (dé)lithiation de silicium micrométrique et nanométrique survenant lors des deux premiers cycles.

II-1. AES, une nouvelle approche pour l'étude des alliages Li-Si

II-1-1. Principes et caractéristiques de l'analyse AES

II-1-1-1. Principes de l'analyse Auger

Cette section s'inspire fortement des chapitres 3 et 6 du livre édité par D. Briggs et J. T. Grant *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*²⁰¹.

L'effet Auger concerne tous les corps sauf H et He ; il est provoqué par n'importe quel type de particule incidente, ion, électron, ou photon X, dès lors que l'énergie de la particule est suffisante pour arracher un électron d'un atome. La Figure II-1 présente le cas d'un atome excité par un électron.

²⁰¹ *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Briggs, D. ; Grant, J. T. IM Publications 2004

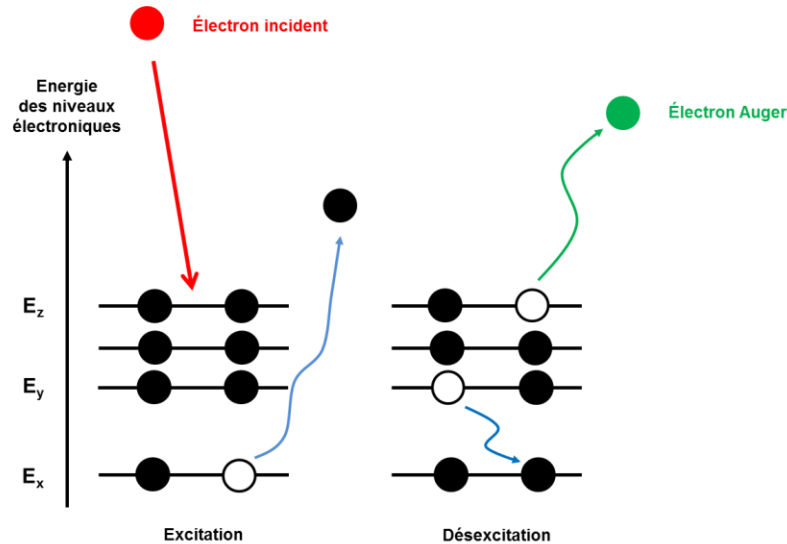


Figure II-1. Principe de l'effet Auger.

Une particule incidente éjecte un électron initialement lié (énergie de liaison E_x). La lacune électronique initiale est comblée par un électron moins lié d'un niveau électronique supérieur (énergie de liaison E_y). L'énergie récupérée est libérée sous forme de photons X ou bien communiquée à un troisième électron (énergie de liaison E_z), l'électron Auger, qui peut alors s'échapper de son atome initial avec une énergie cinétique, E_c :

$$E_c \approx E_x - E_y - E_z \quad (\text{II-1})$$

L'énergie cinétique de l'électron Auger est donc indépendante de l'énergie cinétique de la particule incidente. Il est à noter que la relation (II-1) présente une légère approximation : elle néglige les perturbations induites par le changement avant / après ionisation de (i) l'interaction électrostatique entre les électrons et (ii) l'interaction spin-orbite.

Les symboles utilisés pour identifier un électron Auger incluent le symbole chimique de l'atome concerné suivi de la représentation des trois niveaux électroniques impliqués dans le mécanisme. Les niveaux sont désignés par des lettres : K pour $n = 1$, L pour $n = 2$, M pour $n = 3$. Il est fréquent d'utiliser la lettre V pour les niveaux électroniques impliquant la bande de valence. Dans un même niveau électronique, il peut exister plusieurs sous-niveaux électroniques. Ainsi, pour une même famille, par exemple une transition de type LVV, plusieurs raies Auger d'énergies cinétiques proches les unes des autres peuvent être observées. Comme en spectroscopie XPS, le glissement chimique en AES résulte du fait que l'énergie de liaison des électrons est d'abord fonction du numéro atomique Z de l'atome autour duquel ils gravitent mais aussi, dans une moindre mesure, de la nature des atomes

voisins. Comme le mécanisme Auger implique trois niveaux d'énergie, la mesure du glissement chimique Auger qui en résulte n'est pas aussi facilement interprétable qu'en spectroscopie XPS. Néanmoins, dans certains cas, l'analyse Auger permet de distinguer des environnements chimiques différents.

La spectroscopie Auger induite par des électrons est mise en œuvre dans une enceinte ultravide ($\sim 10^{-9}$ mbar) équipée d'un canon à électrons et d'un analyseur. Les électrons incidents, typiquement de quelques kiloélectronvolts pénètrent dans la cible sur une épaisseur de l'ordre du micron. Ils ionisent les atomes tout au long de leur trajet en profondeur en générant des lacunes électroniques. Comme décrit précédemment, afin de diminuer l'énergie de l'atome ionisé, un électron d'une couche électronique supérieure vient occuper l'orbitale où la lacune a été créée. L'énergie peut alors être libérée sous forme radiative avec la génération de photons X ou bien non radiative avec la génération d'électrons Auger, chacun de ces deux processus étant caractérisé par une certaine probabilité. Lors de l'analyse, c'est l'énergie cinétique des électrons émis de l'échantillon qui est mesurée par l'analyseur. Le domaine spectral exploré en analyse Auger s'étend de quelques eV à 2,5 keV : dans cette gamme, la probabilité d'émission d'électrons Auger est bien supérieure à celle d'émission X ; en outre, il est plus aisé d'analyser des électrons relativement lents. Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont également collectés. Ainsi, lors d'une analyse Auger, les électrons Auger qui n'ont pas perdu d'énergie cinétique lors de leur échappement de l'échantillon produisent les pics Auger utiles pour l'analyse ; les autres électrons : secondaires et rétrodiffusés sont à l'origine d'un fond continu. Pour s'en affranchir et faciliter l'exploitation du spectre, l'acquisition peut s'effectuer en mode dérivé (Figure II-2). L'énergie cinétique des pics Auger obtenus permet l'identification des éléments présents dans l'échantillon analysé. L'aire de ces pics, après soustraction du fond continu, est quant à elle fonction de la concentration des éléments.

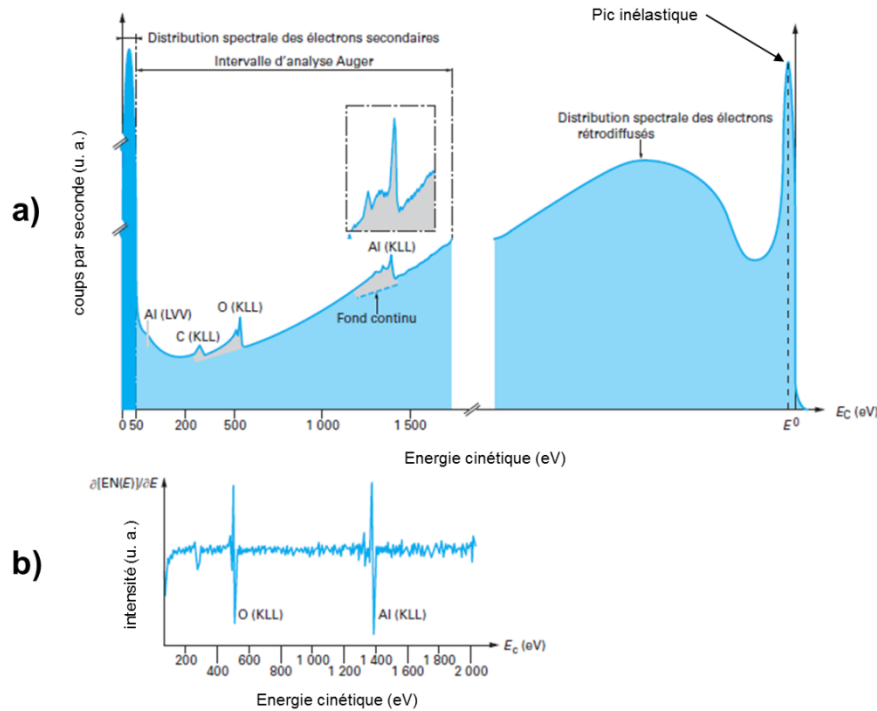


Figure II-2. Allure des spectres Auger induits par les électrons : a) en mode normal et b) en mode dérivé²⁰².
 Quelques annotations ont été ajoutées par rapport à la référence [202].

II-1-1-2. Caractéristiques de la technique AES

Ce paragraphe résume les principales caractéristiques de la technique AES les plus utiles pour la suite du chapitre.

➤ Profondeur analysée

Pour la gamme d'énergie cinétique explorée en analyse Auger, la longueur d'atténuation λ des électrons est de ~ 1 nm. Comme en spectroscopie XPS, la probabilité pour que de tels électrons générés à la profondeur z puissent être détectés sans avoir perdu leur énergie initiale est donnée par une loi d'atténuation de la forme $\exp -(z/\lambda \cos \theta)$ dans laquelle θ est l'angle de détection par rapport à la normale à la surface. Ainsi, pour une détection normale à la surface ($\theta = 0$) et une longueur d'atténuation $\lambda = 1$ nm, 95% des électrons qui s'échappent sans perdre d'énergie proviennent des 3 premiers nm. L'AES permet donc d'analyser l'extrême surface des matériaux.

²⁰² *Spectroscopie Auger – Principes et performances en sonde fixe*, Le Gressus, C. ; Cazaux, J. Techniques de l'Ingénieur **2007**

➤ Résolution latérale

La résolution de la spectroscopie Auger est conditionnée par la taille de la sonde incidente. L'AES a ainsi pu bénéficier des progrès technologiques réalisés en MEB avec notamment l'emploi de canons à émission de champ. Une résolution spatiale de ~8 nm peut être atteinte. Cette résolution est dépendante du courant et de la tension du faisceau d'électrons incidents.

➤ Résolution énergétique et quantification

En AES, le rapport $\Delta E/E$ est de l'ordre de 0,3%. La résolution ΔE est donc plus fine pour des énergies cinétiques plus faibles.

La quantification par AES peut naturellement utiliser l'aire des pics Auger obtenus sur le spectre acquis en mode normal (Figure II-2). Néanmoins, la soustraction du fond continu étant délicate en raison de sa nature complexe, la quantification peut également s'appuyer sur les hauteurs pic à pic, ou intensités Auger mesurées sur le spectre dérivé. Pour ces deux approches, le calcul des concentrations des différents éléments présents nécessite alors l'utilisation de facteurs de sensibilité, ou Relative Sensitivity Factors (RSFs). Il existe plusieurs méthodes décrites par la suite pour déterminer ces coefficients. En général, il est admis que la quantification par spectroscopie Auger est précise à $\pm 5\%$.

II-1-2. Justification de la démarche

II-1-2-1. Etudes d'alliages métalliques par AES

Couplée à une technique d'abrasion par ions Ar^+ , une des applications importantes de la spectroscopie Auger concerne l'analyse d'alliages métalliques en surface et en profondeur^{203,204,205,206,207}. Dans le cadre de programmes internationaux du type Versailles Project on Advanced Materials and Standards (VAMAS)²⁰⁸, plusieurs études AES ont par exemple été menées sur des alliages Fe-Ni^{204,205}, dont l'usage est très répandu dans le domaine de l'électronique. L'analyse d'échantillons de référence de composition connue a

²⁰³ *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Briggs, D. ; Grant, J. T. IM Publications **2004**

²⁰⁴ Kim, K. J. ; Moon, D. W. ; Park, C. J. ; Simons, D. ; Gillen, G. ; Jin, H. ; Kang, H. J. *Surf. Interface Anal.* **2007**, 39, 665-673

²⁰⁵ Kim, K. J. ; Unger, W. E. S. ; Kim, J. W. ; Moon, D. W. ; Gross, T. ; Hodoroba, V. -D. ; Schmidt, D. ; Wirth, T. ; Jordaa, W. ; van Stade, M. ; Prins, S. ; Zhang, L. ; Fujimoto, T. ; Song, X. P. ; Wang, H. *Surf. Interface Anal.* **2012**, 44, 192-199

²⁰⁶ Kim, K. J. *J. Surf. Anal.* **2011**, 17, 177-185

²⁰⁷ Yoshitake, M. ; Yoshihara, K. *Surf. Interface Anal.* **1992**, 18, 509-513

²⁰⁸ Yoshitake, M. ; Yoshihara, K. *Surf. Interface Anal.* **1991**, 17, 711-718

permis de comparer différentes méthodes de quantification. Ces échantillons de référence sont typiquement des films minces obtenus par PVD dont la composition et l'homogénéité sont contrôlés respectivement par ICP et SIMS. L'analyse quantitative par AES consiste alors à réaliser des profils en concentration de ces films : la surface des échantillons est analysée à intervalles réguliers tout au long du décapage.

La première méthode de quantification repose sur l'utilisation de Facteurs de Sensibilité Relatifs calculés à partir des analyses AES des Eléments Purs : les PERSFs. Ces PERSFs sont les valeurs des aires ou bien des intensités Auger, selon l'approche utilisée, obtenus sur les éléments purs. Il faut retenir que (i) pour un même élément, chaque transition Auger possède son propre PERSF et (ii) les PERSFs sont fonctions de la tension du faisceau d'électrons incidents.

Considérons par exemple un alliage métallique binaire A-B de composition inconnue. Les $PERSF_Y$ ($Y = A \text{ ou } B$) des deux éléments ont préalablement été déterminés expérimentalement. Sur le spectre dérivé de l'alliage, les éléments A et B sont chacun caractérisés par une intensité Auger I_Y ($Y = A \text{ ou } B$). Les fractions atomiques X_Y sont alors égales à :

$$X_A = \frac{I_A/PERSF_A}{I_A/PERSF_A + I_B/PERSF_B} \quad (\text{II-2})$$

$$X_B = 1 - X_A \quad (\text{II-3})$$

Cette méthode de quantification repose sur l'hypothèse que les métaux purs A et B et l'alliage A-B sont identiques vis-à-vis de l'interaction avec le faisceau d'électrons incidents. En réalité, le comportement des électrons, *i. e.* diffusion inélastique, rétrodiffusion, Libre Parcours Moyen (LPM ou la distance moyenne parcourue par un électron entre deux collisions), est très dépendant du matériau traversé. Le LPM des électrons peut par exemple varier considérablement d'un échantillon à l'autre faussant alors la quantification obtenue sur l'alliage inconnu A-B²⁰⁹.

Afin de réduire l'incertitude, une deuxième méthode de quantification s'appuie sur des Facteurs de Sensibilité Relatifs obtenus sur des Alliages de Référence : les ARRSFs. Ces coefficients sont calculés à partir des analyses AES obtenues sur des échantillons de référence

²⁰⁹ Chapitre 12 par Tougaard, S. dans *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Briggs, D. ; Grant, J. T. IM Publications **2004**

de composition connue. Si l'alliage de référence et l'échantillon à analyser ont des compositions proches, le comportement des électrons dans les deux matériaux sera similaire et la quantification obtenue par AES plus précise. C'est la méthode de quantification qui est développée dans ce chapitre ; les calculs des ARRSFs sont détaillés par la suite.

L'analyse en profondeur des alliages métalliques par AES fait appel à l'abrasion par ions Ar^+ . Si l'argon est un gaz noble considéré comme inerte, le décapage ionique n'est pas sans effet sur la composition d'un matériau. Dans la plupart des cas, lors de l'analyse d'un alliage binaire A-B, les vitesses d'abrasion des éléments A et B ne sont pas identiques compliquant la quantification^{210,211}. L'abrasion peut également provoquer une ségrégation ou bien une modification de l'état chimique des éléments. L'analyse d'alliages de référence de composition connue permet d'évaluer les phénomènes engendrés par l'abrasion et leurs conséquences potentielles sur les analyses AES.

II-1-2-2. La technique AES dans le domaine des accumulateurs Li-ion

La spectroscopie Auger a été peu utilisée jusqu'à présent dans le domaine des accumulateurs Li-ion^{212,213,214}. Grâce à des résultats AES, Morigaki *et al*²¹² ont par exemple étudié la SEI qui se forme à la surface du lithium dans un électrolyte constitué de LiClO_4 dans du PC ; les auteurs ont mis en évidence la formation préférentielle des espèces Li_2O et Li_2CO_3 au niveau des joints de grain du lithium (Figure II-3).

²¹⁰ Yoshitake, M. ; Yoshihara, K. *Surf. Interface Anal.* **1991**, 17, 711-718

²¹¹ Seah, M. P. *Thin Solid Films* **1981**, 81, 279-287

²¹² Morigaki, K. I.; Ohta, A. *J. Power Sources* **1998**, 76, 159-166

²¹³ Kim, Y.-J.; Lee, H.; Sohn, H.-J. *Electrochem. Comm.* **2009**, 11, 2125-2128

²¹⁴ Wu, M.; Wen, Z.; Liu, Y.; Wang, X.; Huang, L. *J. Power Sources* **2011**, 196, 8091-8097

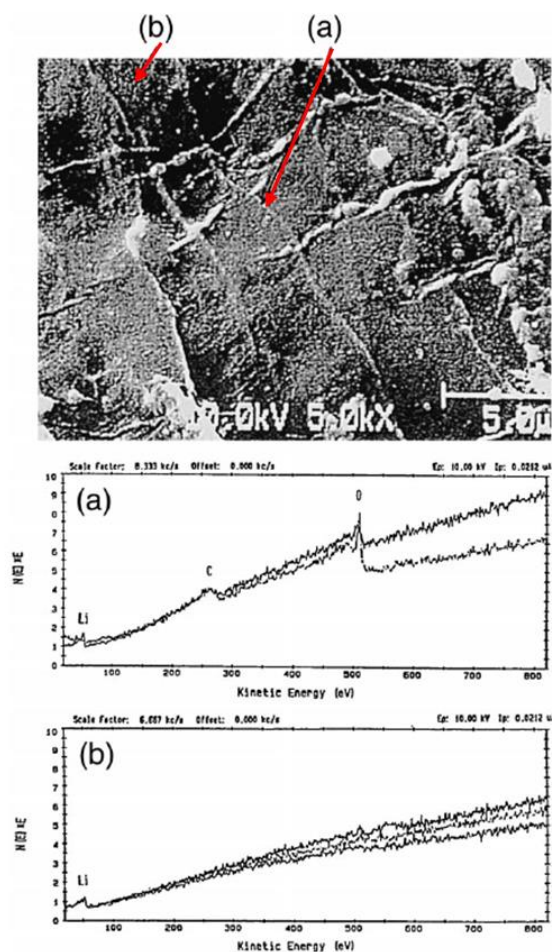


Figure II-3. Analyses Auger réalisées au niveau a) d'un joint de grain et b) sur la surface plane du lithium²¹².

De même, dans le cadre de la thèse présentée ici, la spectroscopie Auger a été utilisée pour étudier la SEI. Cependant, dans ce chapitre, c'est l'application de l'AES à l'analyse des alliages Li-Si qui se forment lors du cyclage qui est développée. Plusieurs études ont porté sur l'analyse AES du silicium^{215,216}. En revanche, peu de travaux ont concerné le lithium²¹⁴ et à notre connaissance les alliages Li-Si n'ont jamais été étudiés par spectroscopie Auger.

II-1-3. Caractérisation AES du silicium et du lithium

Les éléments purs Si et Li ont d'abord été analysés. Sauf indication contraire, les analyses Auger ont été réalisées à 5 keV / 5 nA. Le pas est de 0,1 eV et le temps d'acquisition de 2 s / pas.

²¹⁵ Zhu, Y. ; Cao, L. *Appl. Surf. Science* **1998**, 133, 213-220

²¹⁶ Hüger, E. ; Dörrer, L. ; Rahn, J. ; Panzner, T. ; Stahn, J. ; Lilienkamp, G. ; Schmidt, H. *Nano Lett.* **2013**, 13, 1237-1244

II-1-3-1. Films de SiO₂/Si

Un échantillon fabriqué par SOITEC® constitué d'un film de 140 nm de SiO₂ déposé sur un substrat de silicium a d'abord été analysé par spectroscopie Auger.

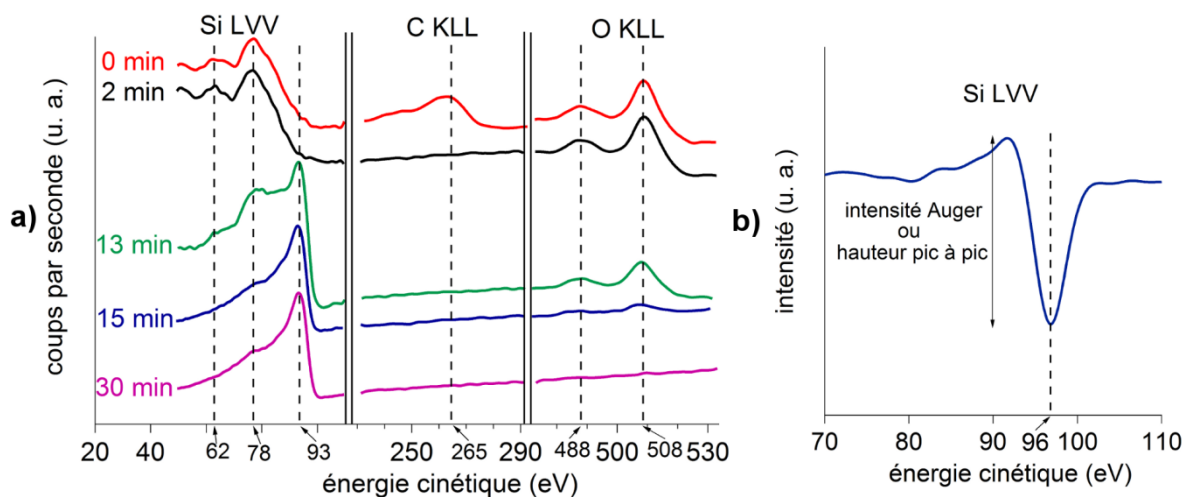


Figure II-4. a) Evolution en fonction du temps d'abrasion des spectres Auger associés aux transitions Si LVV, C KLL et O KLL et b) spectre dérivé de Si LVV après 15 min d'abrasion.

Avant abrasion, les éléments Si, C et O sont détectés à la surface de l'échantillon. La Figure II-4 a) représente les spectres Auger associés aux transitions Si LVV, C KLL et O KLL en fonction du temps d'abrasion. Le carbone peut être attribué à du carbone de contamination présent à la surface de l'échantillon. Initialement, deux pics d'énergie à 62 et 78 eV sont révélés pour la transition Si LVV. D'après plusieurs études rapportées dans la littérature^{217,218}, ces énergies cinétiques peuvent être attribuées à la présence de SiO₂. La transition O KLL présente deux pics à 488 et 508 eV. Lors de l'abrasion, la transition C KLL disparaît très rapidement. Concernant les spectres Si LVV et O KLL, il n'y a pas d'évolution jusqu'à 13 min d'abrasion. A partir de 13 min, pour Si LVV, l'intensité des pics à 62 et 78 eV diminue fortement et l'apparition d'un autre pic à 93 eV, attribué à Si⁰^{217,218}, est observée. Dans le même temps, il y a diminution des signaux associés à l'oxygène jusqu'à ce que O ne soit plus détecté après 15 minutes. Ainsi, pendant les 13 premières minutes d'abrasion, la surface analysée correspond à SiO₂ ; par la suite, les spectres Auger indiquent la présence de Si⁰ seulement. La Figure II-3 b) représente le spectre Auger dérivé pour Si LVV après 15 min

²¹⁷ Zhu, Y. ; Cao, L. *Appl. Surf. Science* **1998**, 133, 213-220

²¹⁸ Hüger, E. ; Dörrer, L. ; Rahn, J. ; Panzner, T. ; Stahn, J. ; Lilienkamp, G. ; Schmidt, H. *Nano Lett.* **2013**, 13, 1237-1244

d'abrasion : un pic principal à 96 eV est observé, en bon accord avec Si^0 ²¹⁹. Comme vu précédemment, l'intensité Auger ou hauteur pic à pic mesurée est fonction de la concentration de l'élément à la surface de l'échantillon.

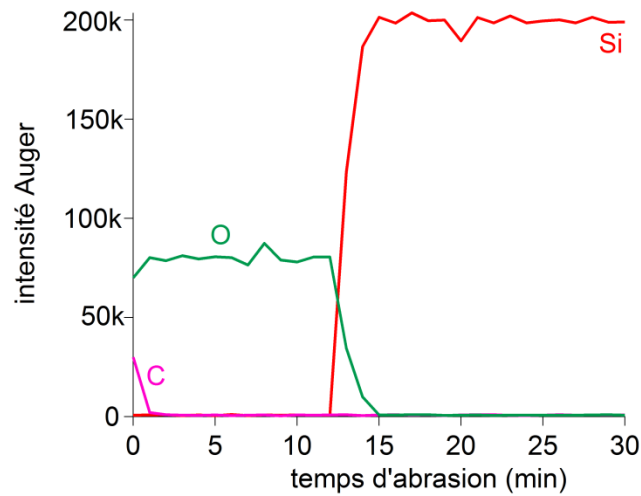


Figure II-5. Evolution en fonction du temps d'abrasion des intensités Auger associées à Si LVV (I_{Si}), C KLL (I_C) et O KLL (I_O).

La Figure II-5 représente l'évolution des intensités Auger en fonction du temps d'abrasion pour Si LVV (I_{Si}), C KLL (I_C) et O KLL (I_O). I_{Si} est associée ici à Si^0 et au pic à 96 eV (Figure II-4 b)). Pendant les 13 premières minutes d'abrasion, l'intensité de l'oxygène est stable à environ 80k tandis qu'aucun signal n'est détecté pour Si^0 , c'est la couche de SiO_2 qui est analysée. Après 13 min, il y a diminution de l'intensité pour l'oxygène et une forte augmentation suivie d'une stabilisation à 200k de l'intensité associée à Si^0 : la couche de SiO_2 disparaît à cause de l'abrasion et c'est le substrat de silicium qui est analysé. En outre, pour un faisceau d' Ar^+ de 1 keV / 1 μA , la vitesse d'abrasion de SiO_2 peut être estimée à $140/14 = 10 \text{ nm.min}^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec les vitesses d'abrasion annoncées par le constructeur Physical Electronics®.

Le tableau II-1 indique les valeurs d'intensité I_{Si} obtenues pour différentes tensions de travail après 30 min d'abrasion. Ces valeurs seront utilisées par la suite.

Tension (keV)	3	5	10	20
I_{Si}	210k	200k	142k	130k

Tableau II-1. Valeurs des I_{Si} obtenues après 30 min d'abrasion.

²¹⁹ Handbook of Auger Electron Spectroscopy Physical Electronics 1995

II-1-3-2. Li métal

Le lithium métal a également été analysé par spectroscopie Auger. Le lithium, sous forme de film mince, étant conservé en boîte à gants, deux conditions de transfert de la boîte à gants au sas d'introduction du spectromètre ont été comparées. La première consiste en l'utilisation d'un système de transfert étanche qui permet de transporter sous atmosphère d'argon l'échantillon à analyser de la boîte à gants au spectromètre. Pour le deuxième type de transfert, l'échantillon de Li métal a été mis à l'air et transporté sans précaution particulière. Le temps de mise à l'air est estimé à 3 min.

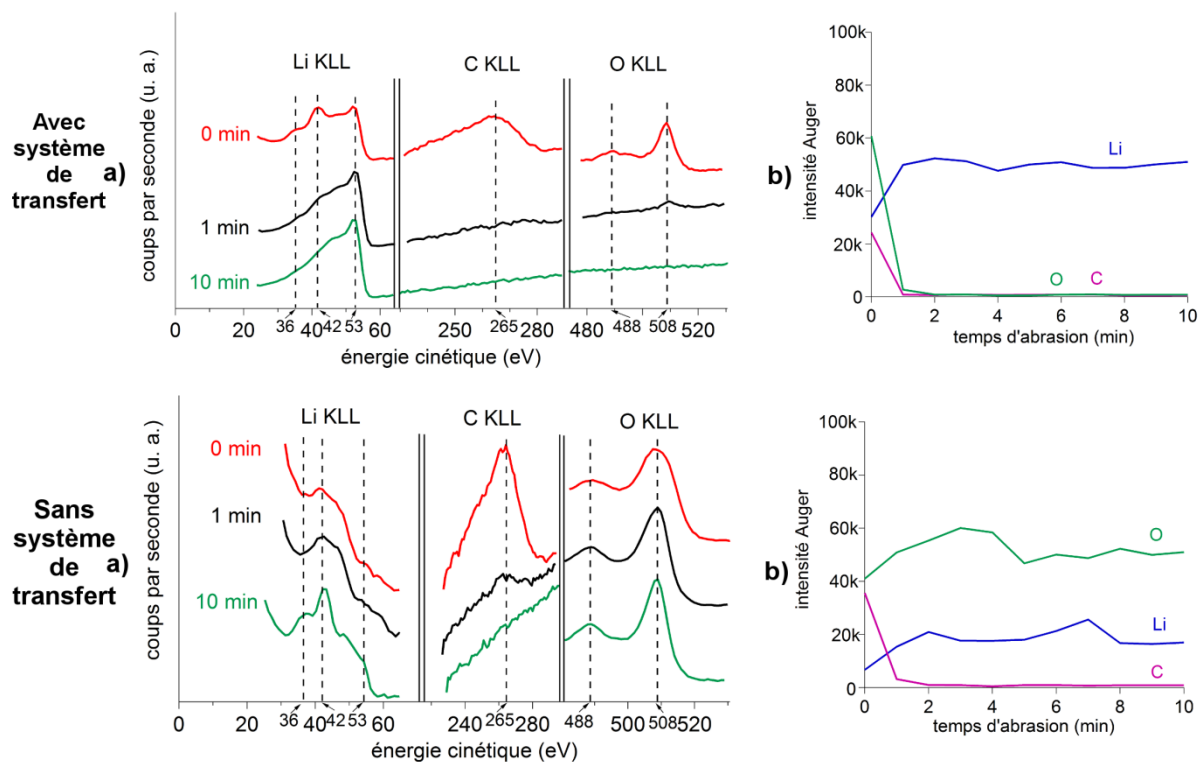


Figure II-6. Evolution en fonction du temps d'abrasion a) des spectres Auger et b) des intensités Auger pour Li KLL (I_{Li}), C KLL (I_C) et O KLL (I_O). Les résultats avec et sans utilisation du système de transfert sont représentés.

La Figure II-6 compare l'évolution avec le temps d'abrasion des spectres et des intensités Auger associés aux transitions Li KLL, C KLL et O KLL pour les deux conditions de transfert. Lorsque le système étanche est utilisé, les éléments Li, C et O sont détectés. Initialement, trois pics d'énergie à 36, 42 et 53 eV pour Li KLL sont observés. Les énergies cinétiques de 36 et 42 eV ont été attribuées dans la littérature à un lithium dans un état oxydé,

Li_2O et / ou Li_2CO_3 ²²⁰, tandis qu'une énergie de 53 eV correspond à du lithium métallique, Li^0 ²²¹. Comme pour l'échantillon précédent de silicium, un pic à 265 eV et deux pics à 488 et 508 eV sont observés pour respectivement C KLL et O KLL. Dès que l'abrasion débute, les éléments C et O et les signaux à 36 et 42 eV pour Li KLL disparaissent et seul le pic à 53 eV est observé. Ces résultats correspondent à l'analyse d'un film de lithium métal recouvert par une couche d'oxyde qui disparaît rapidement sous l'effet de l'abrasion. Sans système de transfert, les résultats sont complètement différents. Initialement, le pic d'énergie à 53 eV est très peu intense pour Li KLL. Ensuite au cours de l'abrasion, même si le carbone n'est rapidement plus détecté, l'oxygène et les pics d'énergie à 36 et 42 eV correspondant à du lithium dans un état oxydé sont toujours visibles. Ces résultats indiquent que le film de lithium métal a subi une oxydation en profondeur lors de sa mise à l'air pendant quelques minutes. Les évolutions des intensités Auger avec le temps d'abrasion pour Li KLL (I_{Li}), C KLL (I_{C}) et O KLL (I_{O}) sont représentés Figure II-6. De même que pour le silicium analysé précédemment (paragraphe II-1-3-1), I_{Li} correspond à l'intensité Auger obtenue pour Li^0 . Avec l'utilisation du système étanche, les éléments C et O ne sont plus détectés après 1 min d'abrasion tandis qu'une intensité stable à ~50k est observée pour Li^0 . Avec mise à l'air, l'intensité associée au lithium métal est plus faible ~20k et l'oxygène est toujours présent avec une intensité égale à 50k même après 10 min d'abrasion.

Grâce à l'analyse de ces premiers échantillons références, les énergies cinétiques des électrons Auger associées à SiO_2 , Si^0 , Li^0 et au lithium dans un état oxydé ont pu être déterminées. Une vitesse d'abrasion pour un matériau constitué de SiO_2 a également été estimée. Enfin, le système de transfert étanche entre la boîte à gants et le spectromètre Auger a démontré son importance ainsi que son efficacité.

II-1-4. Synthèse d'alliages Li-Si cristallins

Quatre composés définis sont reportés sur le diagramme binaire Li-Si^{222,223,224,225,226,227,228} : $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ (Figure I-5). En plus de ces alliages, plusieurs groupes ont montré la possibilité de former électrochimiquement la phase métastable $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ^{229,230}.

²²⁰ Wu, M. ; Wen, Z. ; Liu, Y. ; Wang, X. ; Huang, L. *J. Power Sources* **2011**, 196, 8091-8097

²²¹ *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* Physical Electronics **1995**

²²² Bond, W. L. ; Kaiser, W. *J. Phys. Chem. Solids* **1960**, 16, 44

²²³ Von Schnering, H. G. ; Nesper, R. ; Curda, J. ; Tebbe, K. F. *Ang. Chem. Int.* **1980**, 19, 1033

²²⁴ Von Schnering, H. G. ; Nesper, R. ; Curda, J. *Chem. Ber.* **1986**, 119, 3579-3589

²²⁵ Nesper, R. ; Von Schnering, H. G. ; Tebbe, K. F. ; Curda, J. *Z. Metallkd.* **1980**, 71, 357

²²⁶ Nesper, R. ; Von Schnering, H. G. *J. Solid State Chem.* **1987**, 70, 48-57

²²⁷ Van der Marel, C. ; Vinke, G. J. B. ; Van der Lugt, W. *Solid State Comm.* **1985**, 54, 917-919

II-1-4-1. Protocole de synthèse des alliages Li_kSi

Comme le lithium, les alliages Li_kSi sont particulièrement sensibles au dioxygène et à l'eau. Pour obtenir des alliages Li_kSi purs, il faut préserver les réactifs de l'air au cours de la synthèse. Par ailleurs, ces alliages devant être utilisés pour la détermination d'ARRSFs, il est fondamental que les alliages synthétisés soient monophasiques.

➤ Les alliages thermodynamiquement stables

Le protocole de la synthèse de $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ est proche de celui développé par Danet *et al*²³¹. Même en s'inspirant fortement de ces conditions expérimentales, plusieurs synthèses ont été nécessaires pour ajuster le protocole et obtenir des alliages Li_kSi purs.

Au cours d'une première étape qui se déroule en boîte à gants, le lithium et le silicium sont introduits dans un tube en acier inoxydable. Le lithium et le silicium sont respectivement sous forme de ruban et de poudre nanométrique (Si S'tile® décrit paragraphe II-2-1-1). Le rapport Li/Si est choisi pour obtenir l'alliage Li_kSi désiré. La masse totale du lithium et du silicium est de l'ordre de 1 g. Une fois que les réactifs sont à l'intérieur du tube, le réacteur est fermé au marteau avec un bouchon conique également en acier inoxydable. L'ensemble est sorti de la boîte à gants et le bouchon est définitivement soudé au tube. La Figure II-7 est une photographie du réacteur obtenu après soudure.

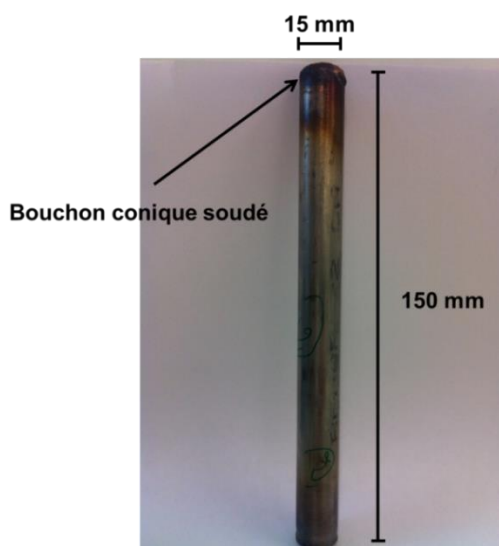


Figure II-7. Réacteur utilisé pour la synthèse des alliages Li_kSi

²²⁸ Okamoto, H. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1990**, *11*, 306-312

²²⁹ Obrovac, M. N. ; Christensen, L. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A93-A96

²³⁰ Misra, S. ; Liu, N. ; Nelson, J. ; Hong, S. S. ; Cui, Y. ; Toney, M. F. *ACS Nano* **2012**, *6*, 5465-5473

²³¹ Danet, J. ; Brousse, T. ; Rasim, K. ; Guyomard, D. ; Moreau, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 220-226

Le réacteur est ensuite placé dans un four à moufles à 550 °C pendant 200 h. La température a été fixée à 550 °C pour (i) éviter les réactions avec l'acier inoxydable et (ii) la formation d'eutectiques Li-Si lors du refroidissement (Figure I-5). Le temps de réaction de 200 h est élevé mais il n'a pas été possible d'atteindre l'équilibre et un alliage Li_kSi monophasique avec un temps de réaction plus faible (les synthèses avec un temps de réaction de 100 et 150 h ont échoué). Après le passage en four, le réacteur est réintroduit en boîte à gants et ouvert à l'aide d'un coupe-tubes. La poudre récupérée, généralement sous forme d'amas millimétriques est alors broyée à l'aide d'un mortier en agate avant toute analyse.

➤ La phase métastable $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$

Afin d'obtenir la phase métastable $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$, une électrode à base de silicium micrométrique a été montée en pile bouton face à du lithium métal et lithiée jusqu'à atteindre un potentiel de 5 mV. Le matériau actif, la formulation de l'électrode et les conditions de cyclage sont décrits paragraphe II-2-1. La pile bouton est ensuite introduite en boîte à gants, l'électrode extraite et lavée deux fois 1 minute dans de la DMC afin d'enlever le sel de lithium issu de l'électrolyte.

II-1-4-2. Caractérisation par DRX

Tous les alliages synthétisés ont été systématiquement caractérisés par DRX. Qu'ils soient sous forme de poudre pour les alliages thermodynamiques ou bien d'électrode pour $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$, les alliages sont déposés dans une coupelle en verre puis couverts d'un film Kapton® transparent aux rayons X (Figure II-8). La coupelle étanche est ensuite transférée de la boîte à gants au diffractomètre.

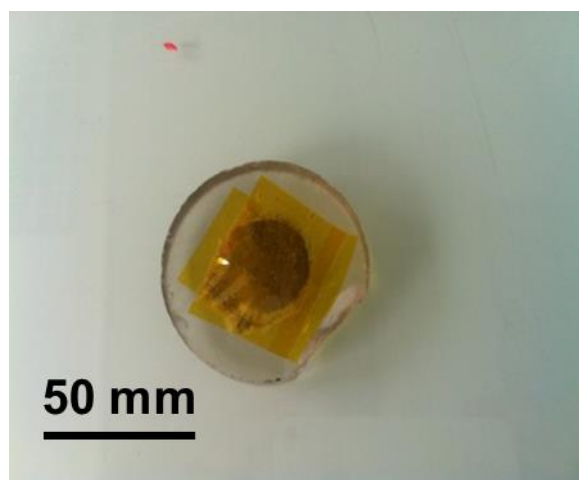


Figure II-8. Alliage obtenu sous forme de poudre déposé dans une coupelle en verre et recouvert d'un film Kapton®.

Les analyses DRX ont été réalisées en utilisant un diffractomètre de type Brücker® Advance D8 à anti-cathode de cuivre (pas de $0,01^\circ$, 1,5 s par pas). La Figure II-9 montre les diffractogrammes obtenus pour les alliages synthétisés avec succès, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$.

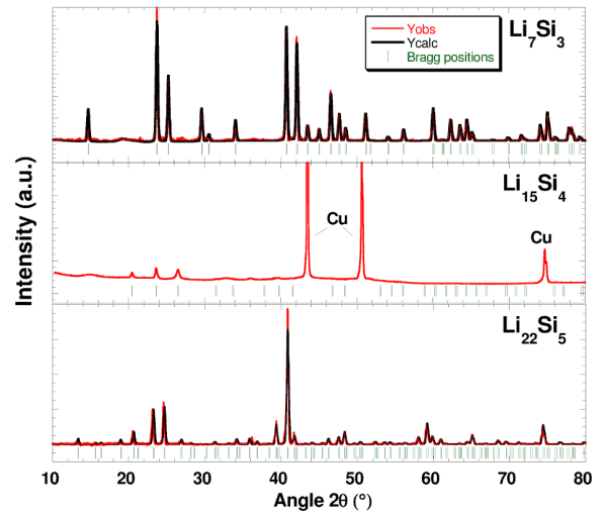


Figure II-9. Diffractogrammes obtenus pour Li_7Si_3 , $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$.

Ces trois alliages apparaissent purs : (i) aucune impureté telle que LiOH n'est détectée et (ii) une seule phase Li_kSi est observée. La détection du cuivre pour $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ est due à la présence du collecteur de courant de l'électrode. Malheureusement, malgré de nombreuses tentatives les autres alliages, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ et $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, n'ont pas pu être obtenus purs. Seuls les alliages Li_7Si_3 , $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ont été considérés comme de potentiels alliages de référence et analysés par spectroscopie Auger.

II-1-5. Caractérisation AES des alliages Li-Si

Seules les analyses AES de l'alliage $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ sont détaillées ci-après. Des mesures identiques ont été réalisées pour Li_7Si_3 et $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.

Pour ces analyses, les alliages ont été déposés sur de l'adhésif type Scotch® carbone double-face collé sur le porte-échantillon puis transférés directement de la boîte à gants au sas d'introduction du spectromètre Auger en utilisant le système de transfert évoqué dans le paragraphe II-1-3-2 pour le lithium métal. Les analyses Auger décrites ci-après ont été réalisées à une tension de travail de 5 keV. Le choix de cette tension sera justifié paragraphe II-1-5-3.

II-1-5-1. Exemple de l'alliage $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$

Le spectromètre Auger est équipé d'un scintillateur capable de générer des images de type MEB. Il est possible de choisir la zone de la surface à analyser par AES. La Figure II-10 est une image de type MEB de la poudre d'alliage $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ déposée sur l'adhésif. Les spectres Auger représentés Figure II-11 et II-12 ont été obtenus sur la surface représentée par le carré rouge de 15 μm de côté.

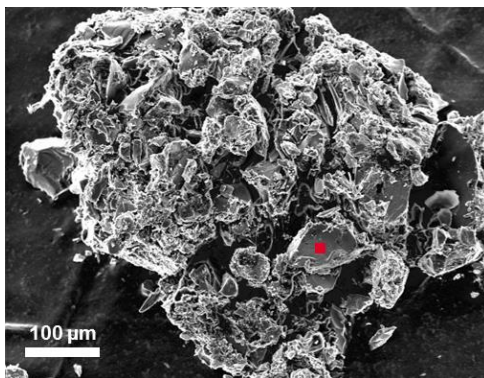


Figure II-10. Image par MEB de l'alliage $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. Le carré rouge représente la surface analysée par spectroscopie Auger.

La Figure II-11 a) représente l'évolution avec le temps d'abrasion des spectres associés aux transitions Auger Li KLL, Si LVV, C KLL et O KLL à la surface de l'alliage $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. Avant le début du décapage, les éléments Li, Si, C et O sont détectés. Lorsque l'abrasion débute, les pics associés aux transitions C KLL et O KLL chutent brutalement : le carbone et l'oxygène ne sont plus détectés après 1 min. Dans le même temps, le pic d'énergie à 93 eV observé pour la transition Si LVV devient plus intense avant de se stabiliser. Les pics initiaux du lithium à 36 et 42 eV disparaissent rapidement et un autre pic à 50 eV apparaît. L'observation initiale du carbone et de l'oxygène peut facilement s'expliquer par la présence d'une couche de contamination de carbone et d'oxydes à la surface de l'alliage. En outre, comme vu précédemment, les énergies cinétiques à 36 et 42 eV pour le lithium peuvent être attribuées à un lithium oxydé²³². En l'absence de travaux antérieurs publiés sur des analyses Auger d'alliages Li_kSi , les pics d'énergie à 50 eV pour Li KLL et 93 eV pour Si LVV sont associés ici aux environnements chimiques du lithium et du silicium dans l'alliage $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. Pour rappel, les Figure II-11 b) et c) représentent les spectres Auger pour les éléments lithium et silicium purs après 10 min d'abrasion : les énergies des pics du Li et du Si dans $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ sont très proches de celles obtenues pour les éléments Li et Si purs.

²³² Wu, M. ; Wen, Z. ; Liu, Y. ; Wang, X. ; Huang, L. *J. Power Sources* **2011**, 196, 8091-8097

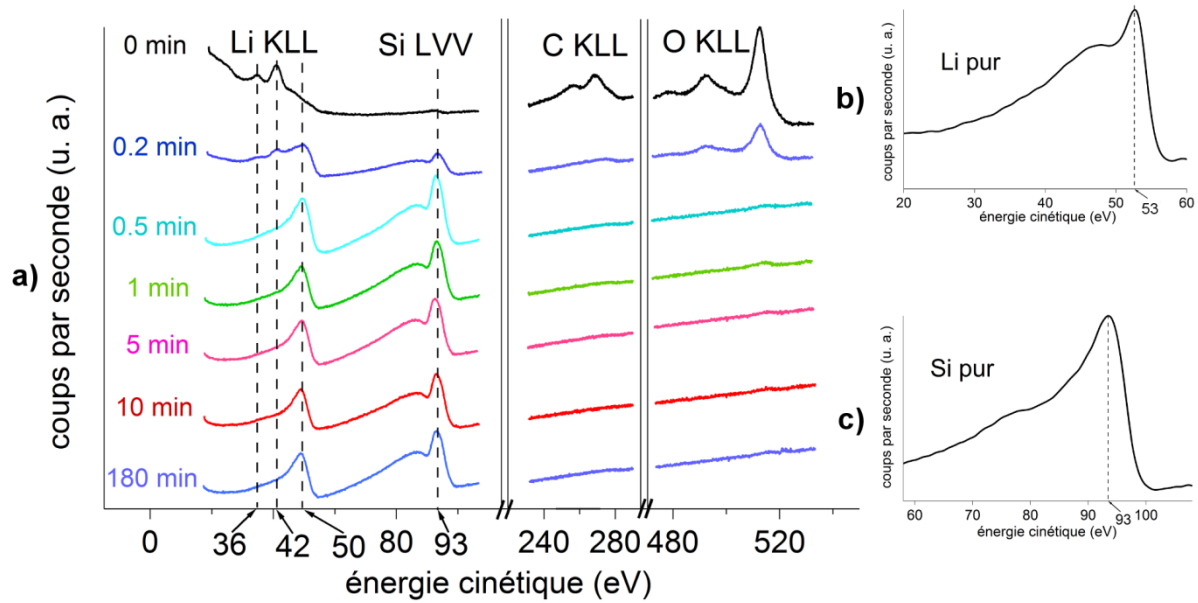


Figure II-11. a) Evolution en fonction du temps d'abrasion des spectres Auger associés aux transitions Li KLL, Si LVV, C KLL et O KLL à la surface de $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. Les spectres Auger obtenus après 10 min d'abrasion à la surface de b) pur lithium et c) pur silicium sont également représentés.

La Figure II-12 montre l'évolution avec le temps d'abrasion (i) des intensités Auger pour les quatre transitions Auger Li KLL (I_{Li}), Si LVV (I_{Si}), C KLL (I_{C}) et O KLL (I_{O}) et (ii) du rapport $I_{\text{Li}}/I_{\text{Si}}$ obtenus à la surface de $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. I_{Li} et I_{Si} représentent les intensités Auger calculées à partir des pics à 50 et 93 eV associés respectivement au lithium et au silicium dans le matériau $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. Après 1 min d'abrasion, I_{C} et I_{O} atteignent des valeurs très faibles qui peuvent être difficilement distinguées du bruit de fond du spectre Auger : les rapports $I_{\text{C}}/I_{\text{Si}}$ et $I_{\text{O}}/I_{\text{Si}}$ restent inférieurs à respectivement 0,02 et 0,015. Ces rapports correspondent à des valeurs d'intensité pour I_{C} et I_{O} en dessous de 1k. L'analyse quantitative de $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ est réalisée une fois que les éléments C et O ne sont plus détectés. Après 1 min d'abrasion, I_{Li} et I_{Si} sont remarquablement stables. Le rapport $I_{\text{Li}}/I_{\text{Si}}$, proche de $0,58 \pm 0,04$ est constant au cours de l'abrasion.

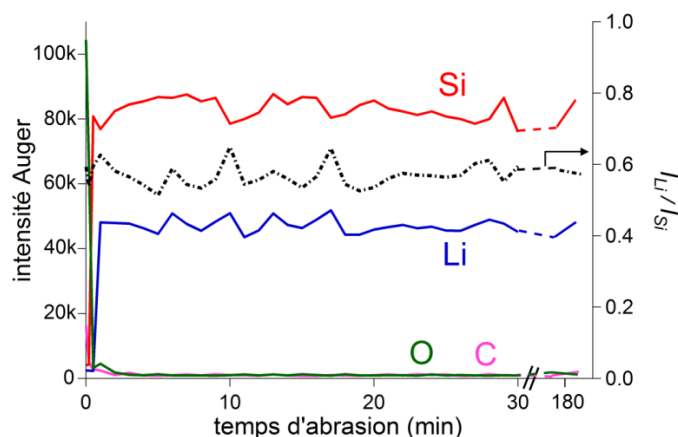


Figure II-12. Evolution en fonction du temps d'abrasion des intensités Auger pour les transitions Li KLL (I_{Li}), Si LVV (I_{Si}), C KLL (I_C) et O KLL (I_O) et du rapport I_{Li}/I_{Si} obtenus à la surface de $Li_{22}Si_5$.

En supposant que la composition de l'alliage $Li_{22}Si_5$ est homogène en profondeur, cette évolution indique que l'abrasion préférentielle entre Li et Si est minime. Ce résultat est en bon accord avec les taux d'abrasion calculés par Seah²³³ pour un faisceau d' Ar^+ à 1 keV : les taux pour Li et Si sont quasiment identiques, $\sim 1,3$ (Figure II-13).

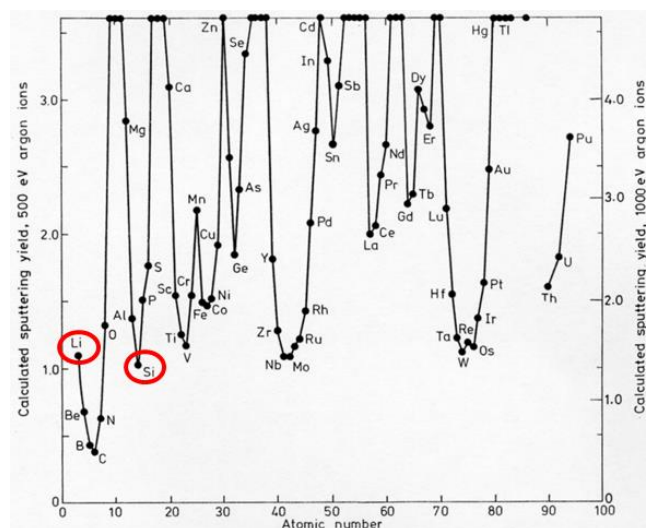


Figure II-13. Taux d'abrasion pour un faisceau d'ions Ar^+ à 0,5 et 1 keV en fonction du numéro atomique Z ²³³. Les cercles rouges entourant les éléments Li et Si ont été ajoutés par rapport à la référence [233].

Les intensités mesurées sur des surfaces cristallines peuvent être dépendantes de l'orientation du cristal par rapport à la direction de l'analyseur Auger²³⁴. Cette anisotropie est

²³³ Seah, M. P. *Thin Solid Films* **1981**, 81, 279-287

²³⁴ Bishop, H. E. *Surf. Interface Anal.* **1990**, 16, 118-128

principalement observée pour des matériaux monocristallins et parfaitement ordonnés²³⁵. Plusieurs analyses Auger ont été réalisées sur plusieurs surfaces de la poudre de $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ *a priori* orientées aléatoirement et aucun changement concernant les intensités Auger n'a été constaté.

Des mesures identiques ont été réalisées sur les alliages Li_7Si_3 et $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. La Figure II-14 représente l'évolution avec le temps d'abrasion (i) des intensités Auger pour les quatre transitions Li KLL (I_{Li}), Si LVV (I_{Si}), C KLL (I_{C}) et O KLL (I_{O}) et (ii) du rapport $I_{\text{Li}}/I_{\text{Si}}$ obtenus à la surface de a) Li_7Si_3 et b) $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Les mêmes évolutions d'intensité, décrites précédemment, sont observées lors de l'abrasion. Le temps d'abrasion nécessaire pour atteindre Li et Si dans l'alliage $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ est plus important que pour Li_7Si_3 et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$: environ 4 min pour $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ contre moins de 2 min pour les alliages Li_7Si_3 et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. Rappelons que $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ a été obtenu par voie électrochimique et qu'une SEI d'une certaine épaisseur s'est formée au cours de la décharge à la surface de l'électrode. Cet aspect sera développé paragraphe II-2-2-1.

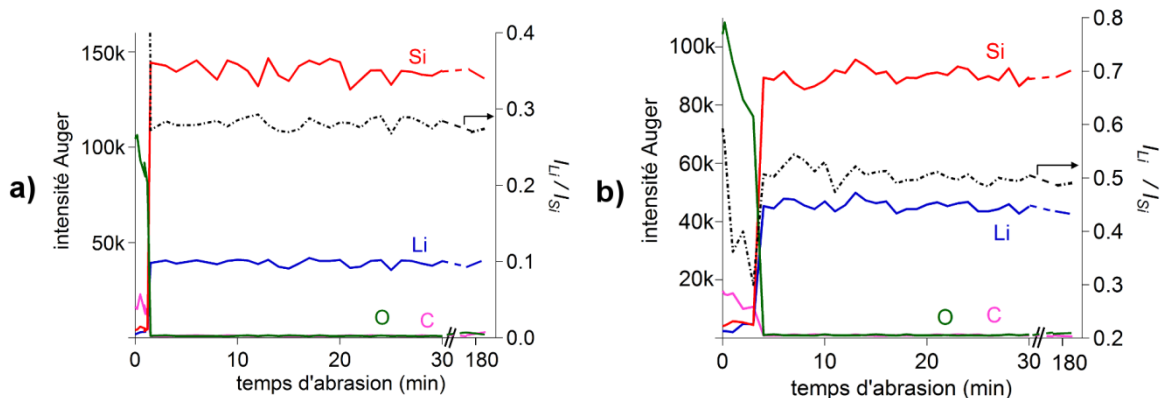


Figure II-14. Evolution en fonction du temps d'abrasion des intensités Auger pour les transitions Li KLL (I_{Li}), Si LVV (I_{Si}), C KLL (I_{C}) et O KLL (I_{O}) et du rapport $I_{\text{Li}}/I_{\text{Si}}$ obtenus à la surface de a) Li_7Si_3 et b) $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.

La Figure II-15 représente les spectres Auger dérivés des transitions Li KLL et Si LVV obtenus après 10 min d'abrasion pour Li_7Si_3 , $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. Les spectres obtenus sur les films de silicium et de lithium purs étudiés précédemment (paragraphe II-1-3-1 et II-1-3-2) ont été également ajoutés. Comme pour les alliages Fe-Ni, Au-Cu ou bien Co-Ni, aucun glissement chimique n'est observé entre les trois alliages de référence. Les énergies cinétiques des pics pour Li KLL et Si LVV sont respectivement de ~53 et ~96 eV. Le glissement de 3 eV

²³⁵ Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Briggs, D. ; Grant, J. T. IM Publications 2004

pour le lithium pur est à relever, le spectre Auger de cet élément qui ne possède que trois électrons est probablement très sensible à son environnement chimique.

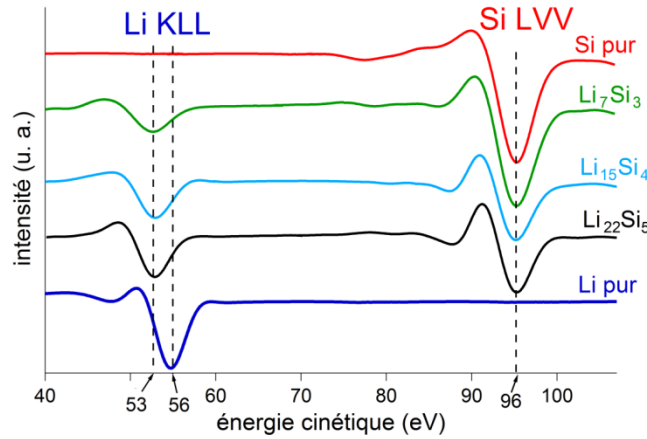


Figure II-15. Spectres Auger dérivés des transitions Li KLL et Si LVV pour du Si pur, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ et du Li pur obtenus après 10 min d'abrasion.

II-1-5-2. Calcul des Facteurs de Sensibilité Relatifs dans les Alliages de Référence

En utilisant ces résultats, il est désormais possible de calculer les ARRSFs du Li ($S_{\text{Li}}^{\text{Li}_k\text{Si}}$) et du Si ($S_{\text{Si}}^{\text{Li}_k\text{Si}}$) relatifs à chacun de ces alliages de référence Li_kSi ($k = 2,33, 3,75$ et $4,4$ correspondant à Li_7Si_3 , $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ respectivement). $S_{\text{Li}}^{\text{Li}_k\text{Si}}$ et $S_{\text{Si}}^{\text{Li}_k\text{Si}}$ sont obtenus en divisant les intensités du lithium ($I_{\text{Li}}^{\text{Li}_k\text{Si}}$) et du silicium ($I_{\text{Si}}^{\text{Li}_k\text{Si}}$) par les fractions atomiques de ces éléments dans l'alliage considéré ($X_{\text{Li}}^{\text{Li}_k\text{Si}}$ et $X_{\text{Si}}^{\text{Li}_k\text{Si}}$).

$$S_{\text{Li}}^{\text{Li}_k\text{Si}} = I_{\text{Li}}^{\text{Li}_k\text{Si}} / X_{\text{Li}}^{\text{Li}_k\text{Si}}, S_{\text{Si}}^{\text{Li}_k\text{Si}} = I_{\text{Si}}^{\text{Li}_k\text{Si}} / X_{\text{Si}}^{\text{Li}_k\text{Si}} \quad (\text{II-4})$$

Cependant, pour quantifier des alliages de composition inconnue, les rapports des ARRSFs sont plus utiles que les ARRSFs eux-mêmes. En effet, l'utilisation des rapports permet de s'affranchir des conditions expérimentales et l'incertitude sur la quantification est réduite. Ces rapports sont calculés en divisant les ARRSFs par un des deux ARRSFs associés au lithium ou au silicium. Par exemple, en choisissant $S_{\text{Si}}^{\text{Li}_k\text{Si}}$ comme dénominateur, on obtient les rapports pour le lithium ($R_{\text{Li}}^{\text{Li}_k\text{Si}}$) et le silicium ($R_{\text{Si}}^{\text{Li}_k\text{Si}}$) suivants :

$$R_{\text{Li}}^{\text{Li}_k\text{Si}} = S_{\text{Li}}^{\text{Li}_k\text{Si}} / S_{\text{Si}}^{\text{Li}_k\text{Si}}, R_{\text{Si}}^{\text{Li}_k\text{Si}} = S_{\text{Si}}^{\text{Li}_k\text{Si}} / S_{\text{Si}}^{\text{Li}_k\text{Si}} = 1 \quad (\text{II-5})$$

Les trois ratios $R_{Li}^{Li_kSi}$ associés aux trois alliages de référence sont reportés dans le tableau II-2. Les valeurs I_{Li} et I_{Si} utilisées pour le calcul sont les intensités Auger obtenues au cours des 30 premières minutes d'abrasion à la surface des alliages de référence après la disparition des éléments carbone et oxygène. Ces valeurs correspondent à 30 mesures.

Alliage	Li ₇ Si ₃	Li ₁₅ Si ₄	Li ₂₂ Si ₅
$R_{Li}^{Li_kSi}$	0,119 ± 0,005	0,135 ± 0,005	0,132 ± 0,007

Tableau II-2. Valeurs des $R_{Li}^{Li_kSi}$ pour chacun des alliages de référence.

$R_{Li}^{Li_{15}Si_4}$ et $R_{Li}^{Li_{22}Si_5}$ sont quasiment identiques. Dans ces deux alliages, dont les compositions sont proches, les comportements des électrons sont probablement très voisins. $R_{Li}^{Li_7Si_3}$ est légèrement inférieur, certainement parce que la composition de cet alliage est plus éloignée de Li₁₅Si₄ et Li₂₂Si₅. A partir de ces coefficients $R_{Li}^{Li_kSi}$ et $R_{Si}^{Li_kSi}$, les fractions atomiques $X_{Li}^{Li_xSi}$ et $X_{Si}^{Li_xSi}$ d'un alliage inconnu Li_xSi peuvent être calculées selon les équations suivantes :

$$X_{Li}^{Li_xSi} = \frac{I_{Li}^{Li_xSi}/R_{Li}^{Li_kSi}}{(I_{Li}^{Li_xSi}/R_{Li}^{Li_kSi}) + (I_{Si}^{Li_xSi}/R_{Si}^{Li_kSi})} = \frac{I_{Li}^{Li_xSi}}{I_{Li}^{Li_xSi} + R_{Li}^{Li_kSi} I_{Si}^{Li_xSi}} \quad (\text{II-6})$$

$$X_{Si}^{Li_xSi} = 1 - X_{Li}^{Li_xSi} \quad (\text{II-7})$$

Les fractions atomiques X^{Li_xSi} du lithium et du silicium sont fonction des rapports $R_{Li}^{Li_kSi}$ calculés à partir des analyses Auger obtenus sur les alliages de référence Li_kSi. Comme ces rapports varient avec la composition, il est préférable de synthétiser et d'analyser plusieurs alliages de référence de composition différente pour obtenir une quantification précise sur un alliage inconnu. La Figure II-16 résume les résultats obtenus pour les trois alliages Li₇Si₃, Li₁₅Si₄ et Li₂₂Si₅ : les moyennes et dispersions calculées lors des 30 premières minutes d'abrasion de (i) I_{Li}/I_{Si} (en rouge) et (ii) $R_{Li}^{Li_kSi}$ (en bleu) sont représentées.

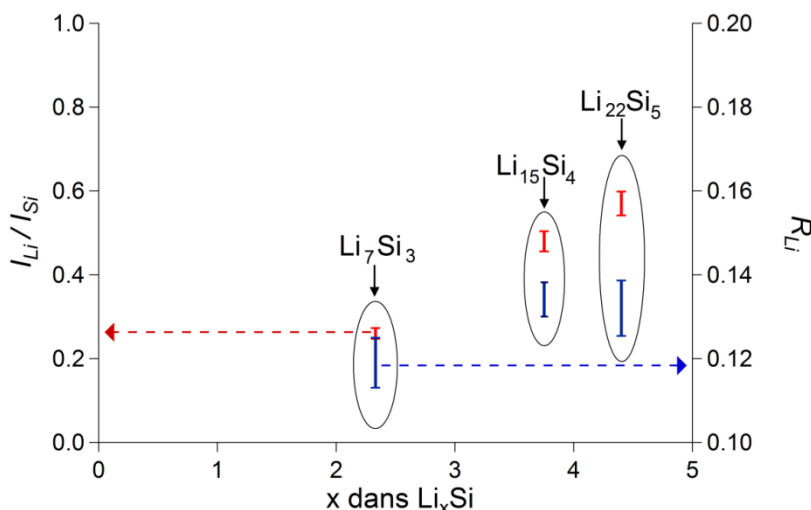


Figure II-16. Valeurs de I_{Li}/I_{Si} et $R_{Li}^{Li_kSi}$ calculées pour les trois alliages de référence.

II-1-5-3. Influence de la tension de travail

Les résultats Auger décrits précédemment ont été obtenus à une tension de travail de 5 keV. L'énergie cinétique des électrons Auger est indépendante de l'énergie des particules incidentes. Néanmoins, cette énergie a un impact fort sur les facteurs de sensibilité des éléments. Plusieurs profils d'abrasion ont été réalisés à la surface de l'alliage $Li_{22}Si_5$ à différentes tensions de travail.

	Intensité Auger Si	Intensité Auger Li	$R_{Li}^{Li_kSi}$	Limite de détection du Li estimée	Résolution spatiale (nm)
3 keV	83k	50k	0,136	3%	50
5 keV	81k	47k	0,132	3%	30
10 keV	46k	19k	0,0932	8%	17
20 keV	39k	11k	0,0636	11%	8

Tableau II-3. Valeurs des intensités Auger moyennes et des $R_{Li}^{Li_kSi}$ obtenus à différentes tensions de travail lors des 30 premières minutes d'abrasion à la surface de $Li_{22}Si_5$. La limite de détection du Li dans un alliage Li-Si et la résolution spatiale en analyse Auger fournie par le constructeur Physical Electronics® sont également indiquées pour chaque tension (intensité de travail fixée à 5 nA dans tous les cas).

Le Tableau II-3 regroupe les valeurs moyennes des I_{Li} et I_{Si} ainsi que les coefficients $R_{Li}^{Li_kSi}$ obtenus lors des 30 premières minutes d'abrasion à la surface de $Li_{22}Si_5$ à différentes tensions

de travail. Une limite de détection en Li dans un alliage Li-Si, dont le calcul est décrit ci-après est également indiquée. Par ailleurs, les résolutions spatiales fournies par le constructeur du spectromètre ont été ajoutées. Plus la tension d'accélération des électrons incidents augmente, meilleure est la résolution spatiale : jusqu'à 8 nm à 20 keV. Cependant, les signaux, surtout pour le lithium, sont plus intenses pour les tensions les plus faibles. Cette intensité a un impact important sur la limite de détection du lithium dans un alliage Li-Si. En effet, il est admis qu'un signal peut être distingué du bruit de fond si son intensité est supérieure à trois fois l'écart type associé au bruit de fond. Dans nos conditions d'acquisition (faisceau à 5 keV / 5 nA, pas à 0,1 eV et temps d'acquisition égal à 2 s par pas), un signal détectable correspond à une intensité d'environ 1k. La limite de détection du lithium est donc le pourcentage molaire de Li qui correspond à une intensité de 1k calculé à partir des coefficients R_{Li}^{LiSi} . Par exemple, pour une tension de 5 keV, une intensité de 1k pour le Li peut être associée à une intensité de 200k pour le silicium. Cette intensité de 200k est celle obtenue pour le film de silicium pur à 5 keV (Tableau II-1). En utilisant l'équation (II-6), un pourcentage molaire peut être calculé : ~0,03. En procédant de la même façon et en utilisant les valeurs I_{Si} reportées dans le tableau II-1, une limite de détection du Li est calculée pour chaque tension de travail. Une tension de travail de 5 keV semble avoir le meilleur compromis : une limite de détection du lithium basse couplée à une bonne résolution spatiale. Il est à noter que, dans le cadre de cette thèse, l'influence de l'intensité du faisceau d'électrons incident sur les intensités Auger / résolution spatiale obtenues n'a pas fait l'objet d'une étude systématique.

II-1-5-4. Evolution des alliages Li-Si lors de l'analyse

Les alliages peuvent être particulièrement sensibles au faisceau d'électrons. Danet *et al*²³⁶ ont ainsi constaté une évolution de la composition de l'alliage Li-Si lors de l'exposition au faisceau d'électrons de ~100 keV et une diminution de la teneur en Li lors de l'analyse. Afin d'étudier une dégradation éventuelle des alliages Li-Si lors de l'acquisition des spectres Auger, plusieurs mesures ont été effectuées sur la même zone d'analyse à la surface de l'alliage Li₂₂Si₅ après 5 min d'abrasion.

²³⁶ Danet, J. ; Brousse, T. ; Rasim, K. ; Guyomard, D. ; Moreau, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 220-226

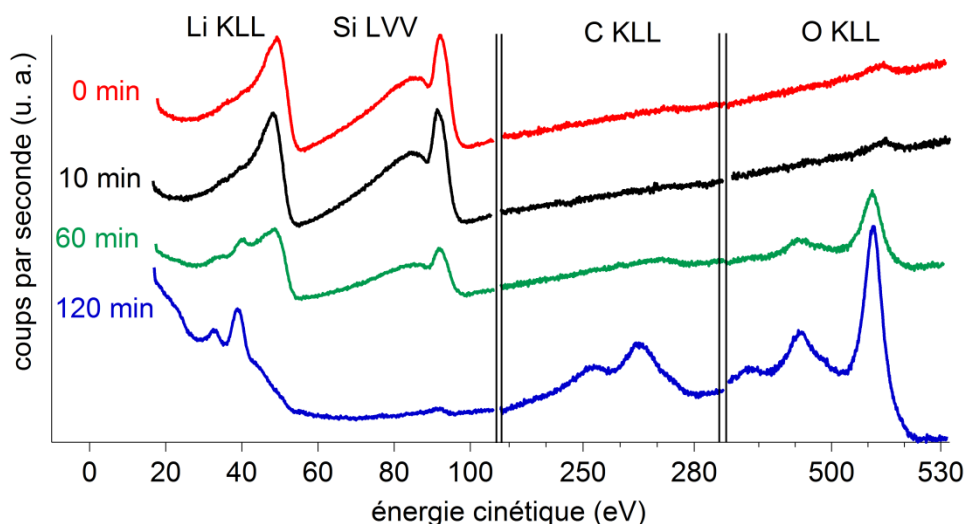


Figure II-17. Spectres Auger pour les transitions Li KLL, Si LVV, C KLL et O KLL obtenus à la surface de $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ après 5 min d'abrasion. Le temps indique la durée entre l'acquisition du spectre et l'abrasion.

La Figure II-17 représente les spectres Auger pour Li KLL, Si LVV, C KLL et O KLL enregistrés juste après l'abrasion ainsi qu'après 10, 60 et 120 min. La durée d'une acquisition est ici de 10 min environ. Les résultats obtenus immédiatement après abrasion et après 10 min sont très similaires : l'exposition de la surface de l'alliage Li-Si au faisceau d'électrons de 5 keV pendant plusieurs min n'a pas d'incidence sur la composition de l'alliage. En revanche, les spectres acquis après 60 et 120 min montrent l'apparition de pics à 36 et 42 eV pour Li KLL et une augmentation importante des signaux associés au carbone et surtout à l'oxygène. Cette évolution suggère la formation d'une couche d'oxydes à la surface de l'alliage. Même dans un vide poussé de $\sim 10^{-9}$ mbar, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ réagit probablement avec l'oxygène présent dans la chambre d'analyse ; cette réaction conduit à une lente oxydation de la surface. Ce facteur est à prendre en compte en cas d'analyses Auger longues, typiquement supérieures à quelques dizaines de minutes.

II-1-6. Conclusion

Les travaux réalisés au cours de cette première partie ont mis en évidence la possibilité d'étudier les alliages Li-Si par spectroscopie Auger. Les énergies cinétiques des électrons Auger issus du lithium et du silicium dans un environnement Li_xSi ont été déterminées. Les vitesses d'abrasion du lithium et du silicium sont similaires, ce qui facilite la quantification d'alliages Li_xSi inconnus. Par ailleurs, les ARRSFs et $R_{\text{Li}}^{\text{Li}_k\text{Si}}$ ont été calculés pour trois alliages de référence : Li_7Si_3 , $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. Cette approche peut désormais être appliquée à l'étude des alliages Li-Si qui se forment lors de la (dé)lithiation électrochimique du silicium.

II-2. Application de la technique AES à l'étude des mécanismes de (dé)lithiation du silicium

La première partie de cette section est consacrée à la description (i) des matériaux actifs utilisés, (ii) de la formulation et des conditions de cyclage des électrodes. Dans la deuxième partie, les mécanismes de (dé)lithiation de silicium micrométrique et nanométrique sont étudiés.

II-2-1. Systèmes électrochimiques étudiés

II-2-1-1. Matériaux actifs

D'après l'étude bibliographique du chapitre I, la cristallinité du silicium semble avoir un impact sur les mécanismes de lithiation²³⁷. Outre les analyses par MEB et BET, ces deux grades de matériaux ont donc été analysés par DRX et par MET.

➤ Silicium micrométrique

Le silicium micrométrique utilisé pour cette étude est un silicium commercial, le silicium Ev-Nano®. La Figure II-18 montre le diffractogramme de la poudre. Aucune impureté n'est détectée. En outre, il n'y pas d'élargissement de raie liée à la taille des cristallites sur le diffractogramme : les cristallites ont une dimension caractéristique supérieure à ~1 μm .

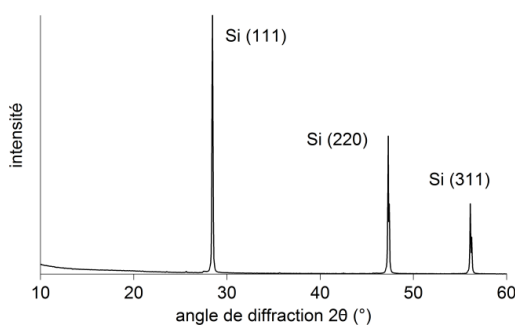


Figure II-18. Diffractogramme de la poudre de silicium Ev-Nano®.

Les Figures II-19 et II-20 sont des images par MEB et MET du silicium Ev-Nano®. Les particules ont une taille de ~5 μm . Elles sont polycristallines avec une taille de cristallites de l'ordre de ~1 μm . La surface BET du silicium a été mesurée au laboratoire à 2,3 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

²³⁷ McDowell, M. T. ; Lee, S. W. ; Wang, C. ; Cui, Y. *Nano Energy* **2012**, 1, 401-410

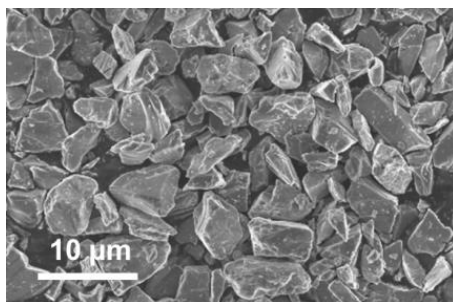


Figure II-19. Image par MEB de la poudre de silicium Ev-Nano®.

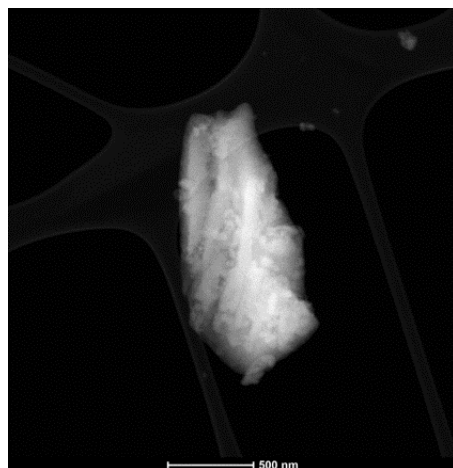


Figure II-20. Image par MET d'une particule de silicium Ev-Nano®.

➤ Silicium nanométrique

Le silicium nanométrique utilisé est le silicium S'tile®. La Figure II-21 montre le diffractogramme de la poudre. Comme pour le silicium micronique, aucune impureté n'est détectée. L'affinement du diffractogramme permet cette fois-ci de déterminer une taille de cristallites, ~40 nm.

Les Figures II-22 et II-23 sont des images par MEB et MET du silicium S'tile®. Les particules ont une taille de ~200 nm. Elles sont polycristallines avec une taille de cristallites de l'ordre de quelques dizaines de nm. La surface BET du silicium a été mesurée au laboratoire à 13,1 m².g⁻¹.

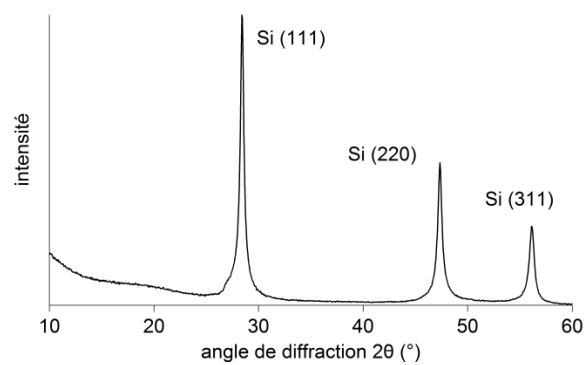


Figure II-21. Diffractogramme de la poudre de silicium S'tile®.

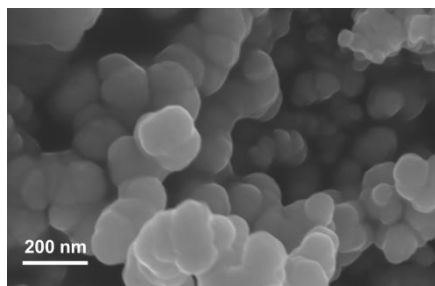


Figure II-22. Image par MEB de la poudre de silicium S'tile®.

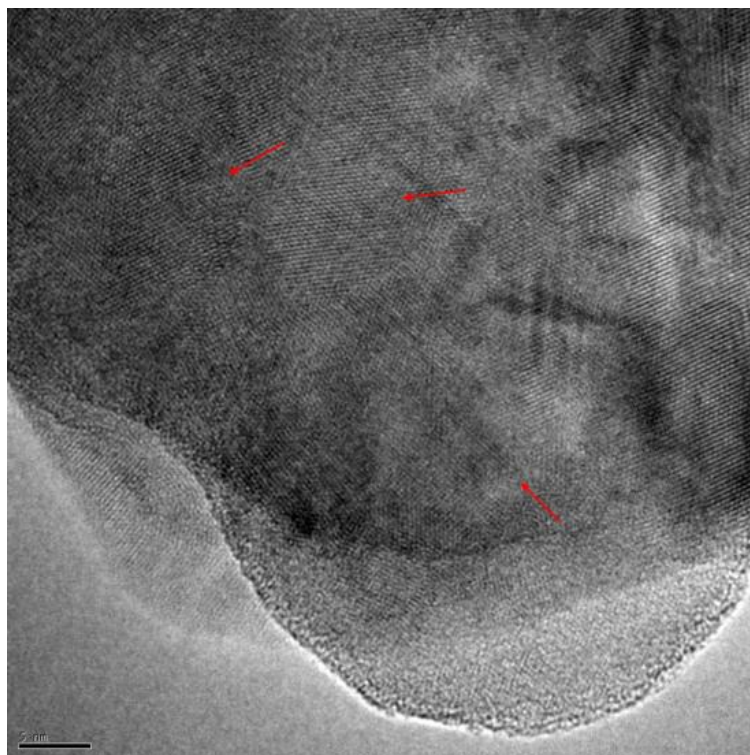


Figure II-23. Image par MET d'une particule de silicium S'tile®.

II-2-1-2. Formulation de l'électrode et conditions de cyclage

A partir de ces deux grades de matériaux, des électrodes ont été formulées. Les deux types d'électrodes ont la même formulation et ont été réalisés suivant le même procédé.

Les électrodes ont été préparées à partir d'un mélange de 65% de silicium, 25% de fibres de carbones (Showa Denko®) et de 10% de CMC (Sigma Aldrich®, $M = 250 \text{ kg.mol}^{-1}$, degré de substitution : 0,7). Le mélange a été réalisé en voie aqueuse pour obtenir une encre. L'encre est passée ensuite au tri cylindre pour affiner la dispersion. L'encre est ensuite enduite sur un feuillard de cuivre de $10 \text{ }\mu\text{m}$ à l'aide d'une racle dont l'épaisseur est fixée à $100 \text{ }\mu\text{m}$. Une fois enduites, les électrodes sont séchées dans une enceinte ventilée, à $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, sous air pendant 24 h pour éliminer l'eau. Les électrodes sont ensuite découpées en pastilles de diamètre 14 mm , à l'aide d'un emporte-pièce. Ces pastilles sont calandrées et pesées. L'épaisseur totale, *i. e.* collecteur de courant compris, des électrodes obtenues est typiquement de $35 \text{ }\mu\text{m}$ et la masse de silicium est $\sim 1,5 \text{ mg.cm}^{-2}$. Enfin, les électrodes sont séchées en four à $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, sous vide primaire, pendant 48 h avant d'être introduites en boîte à gants.

Des piles boutons CR2032 sont ensuite réalisées. Chaque pile bouton possède une électrode de travail, un séparateur de type Celgard® 2400, une membrane poreuse de type Viledon® mouillée avec de l'électrolyte et une contre électrode en lithium métal. L'électrolyte est constitué d'un mélange EC : DEC (1 : 1 en volume) dans lequel un sel de lithium LiPF_6 est dissous à 1 M.

Les piles sont ensuite cyclées électrochimiquement sur des bancs de cyclage Arbin®. Dans ce chapitre, toutes les piles ont été cyclées à un régime de C/20 ($C = 3600 \text{ mAh.g}^{-1}$). Une fois l'état de charge ou de décharge désiré atteint, les piles sont laissées au repos jusqu'à ce que la dérive de potentiel soit inférieure à 1 mV.h^{-1} .

Les piles sont alors réintroduites en boîte à gants et desserties. L'électrode de travail est extraite et lavée deux fois une minute dans de la DMC avant d'être transférée pour analyse.

II-2-2. Mécanismes de lithiation pour la première décharge

II-2-2-1. Silicium micrométrique

La Figure II-24 représente la première décharge jusqu'à un potentiel de $0,005 \text{ V}$ d'une pile bouton constituée d'une électrode de silicium micrométrique cyclée face à du lithium métal.

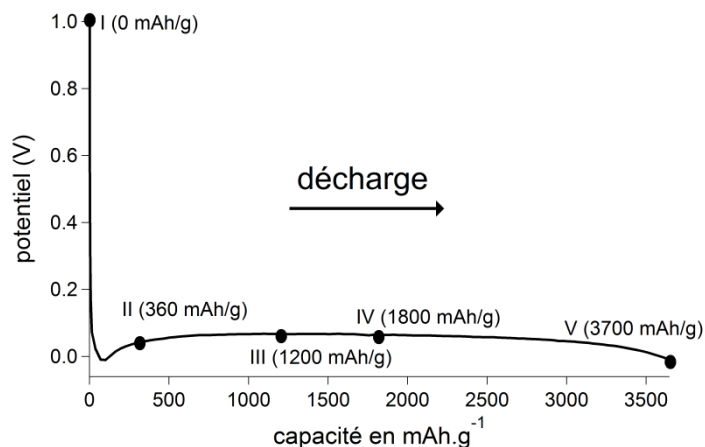


Figure II-24. Première décharge d'une pile bouton constituée d'une électrode de silicium micrométrique face à du lithium métal jusqu'à un potentiel de 0,005 V à un régime de C/20. Les électrodes analysées par AES sont indiquées par les points noirs.

La courbe de potentiel est un plateau à environ 0,08 V, en bon accord avec les courbes de première lithiation de silicium cristallin^{238,239}. A la fin de la décharge, lorsque le potentiel atteint 0,005 V, 3,9 moles de lithium ont été consommées par mole de silicium. Cela représente une capacité lithiée de 3700 mAh.g⁻¹ légèrement supérieure aux 3580 mAh.g⁻¹ associées à la formation de l'alliage Li₁₅Si₄. Cette différence de capacité peut facilement s'expliquer par la consommation d'électrons pour former la SEI à la surface de l'électrode. Les électrodes analysées par AES sont indiquées par des points noirs sur la courbe de potentiel avec la capacité déchargée correspondante. L'électrode complètement lithiée, l'électrode V, est constituée de l'alliage cr-Li₁₅Si₄ (Figure II-9) et a été utilisée comme alliage de référence comme décrit précédemment. La Figure II-25 est une image par MEB de l'électrode avant cyclage (électrode I) : on repère facilement les particules de silicium micrométrique et les fibres de carbone. La taille des particules de silicium ~5 µm est restée inchangée lors de la mise en œuvre de l'électrode ; quant aux fibres de carbone, elles sont longues de 5 µm et ont un diamètre de 150 nm.

²³⁸ Kasavajjula, U. ; Wang, C. ; Appleby, A. J. *J. Power Sources* **2007**, 163, 1003-1039

²³⁹ Zhang, W. –J. *J. Power Sources* **2011**, 196, 13-24

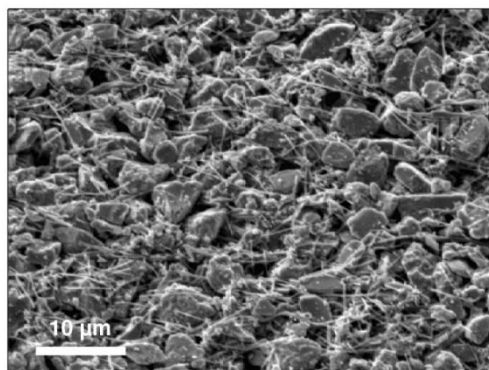


Figure II-25. Image par MEB de l'électrode I, avant cyclage.

➤ **Analyse de l'électrode II, après une capacité lithiée de 360 mAh.g⁻¹**

Grâce à des analyses XPS, Philippe *et al*²⁴⁰ ont observé l'apparition d'un alliage Li_xSi après une capacité déchargée de 360 mAh.g⁻¹. Ainsi, une électrode, l'électrode II, a été analysée par spectroscopie Auger après une capacité lithiée identique. La résolution spatiale à 5 keV / 5 nA, proche de 30 nm (Tableau II-3), permet d'analyser très facilement les particules de silicium individuellement dans leur environnement d'électrode. L'analyse pour une particule est détaillée ci-après.

La Figure II-26 montre une image MEB de la particule analysée ainsi que les spectres Auger correspondant aux transitions Li KLL, Si LVV, P KLL, C KLL, O KLL et F KLL obtenus avant toute abrasion. Les analyses ont été réalisées sur une zone d'environ 0,15 µm² au centre de la particule, cette zone est représentée par un carré blanc sur la figure.

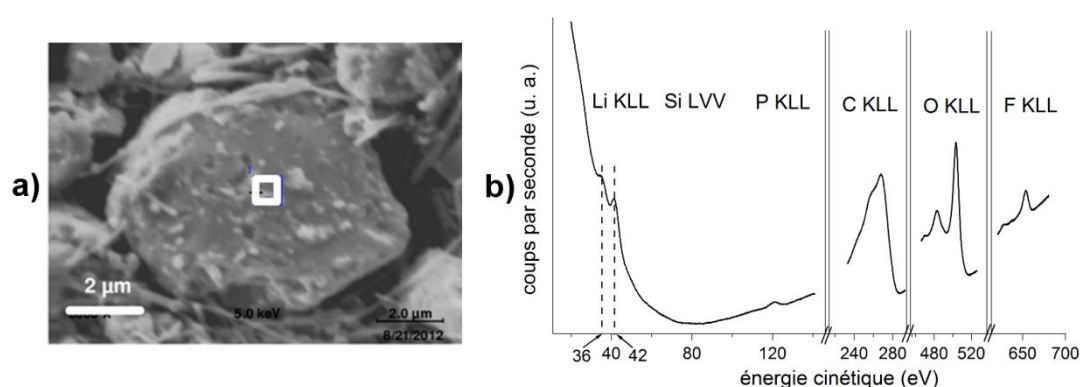


Figure II-26. a) Image MEB d'une particule analysée à la surface de l'électrode II. Les analyses Auger ont été réalisées sur la zone représentée par le carré blanc. b) Spectres Auger correspondant aux transitions Li KLL, Si LVV, C KLL et O KLL.

²⁴⁰ Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Allouche, J. ; Lindgren, F. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *Chem. Mater.* **2012**, 24, 1107-1115

Avant abrasion, les éléments Li, P, C, O et F sont détectés. L'absence de superposition de pics facilite l'exploitation des résultats. La présence de ces éléments peut s'expliquer par la réduction de l'électrolyte et la formation d'une SEI à la surface de l'électrode²⁴¹. Les deux pics situés aux énergies de 36 et 42 eV pour Li KLL, associés au lithium dans un état oxydé, sont attribués à la présence d'espèces telles que ROCO_2Li et Li_2CO_3 , largement rapportées dans la littérature comme constituants de la SEI^{242,243}. C, O, F et P sont également observés ; l'attribution éventuelle des énergies cinétiques à des espèces spécifiques sera discutée dans le chapitre suivant (paragraphe III-1-2). Aucun pic n'est détecté pour Si LVV. Une épaisseur minimale d'une couche constituée de la SEI et éventuellement de liant polymérique peut être calculée en utilisant le logiciel de simulation QUASES® développé par Prof. Sven Tougaard. Pour un large spectre de matériaux organiques, le LPM d'un électron d'énergie cinétique de 100 eV est de $7 \pm 1 \text{ \AA}$ ²⁴⁴. L'épaisseur minimale peut être estimée à trois fois la valeur du LPM soit $2,1 \pm 0,3 \text{ nm}$.

Un profil d'abrasion est ensuite réalisé à l'intérieur de la particule : à intervalles réguliers au cours de l'abrasion et en alternance avec celle-ci, les spectres Auger correspondant aux transitions Li KLL, Si LVV et C KLL sont enregistrés (Figure II-27). Toutes les analyses sont faites sur la même zone au milieu de la particule (Figure II-26-a)). Pour améliorer l'homogénéité de l'abrasion et diminuer les zones d'ombrage, l'abrasion est couplée à une rotation Zalar de l'échantillon^{245,246}. La rotation Zalar est une rotation centrée sur l'axe du point d'analyse et non pas sur l'axe passant par le centre du porte échantillon. Cette technique est particulièrement intéressante lorsque la surface de l'échantillon est rugueuse, comme c'est le cas ici, pour des électrodes de silicium. Cette technique est utilisée systématiquement pour l'ensemble des abrasions réalisées dans la suite du chapitre.

²⁴¹ *Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase*, Balbuena, P. B. ; Wang, Y. Eds, Imperial College Press: London, U.K., **2004**

²⁴² Bryngelsson, H. ; Stjern Dahl, M. ; Gustafsson, T. ; Edström, K. *J. Power Sources* **2007**, 174, 970-975

²⁴³ Verma, P. ; Maire, P. ; Novák, P. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 6332-6341

²⁴⁴ Tanuma, S. ; Powell, C. J. ; Penn, D. R. *Surf. Interface Anal.* **2004**, 36, 1-14

²⁴⁵ Zalar, A. *Thin Solid Films* **1985**, 124, 223-230

²⁴⁶ Hofmann, S. ; Zalar, A. *Surf. Interface Anal.* **1994**, 21, 304-309

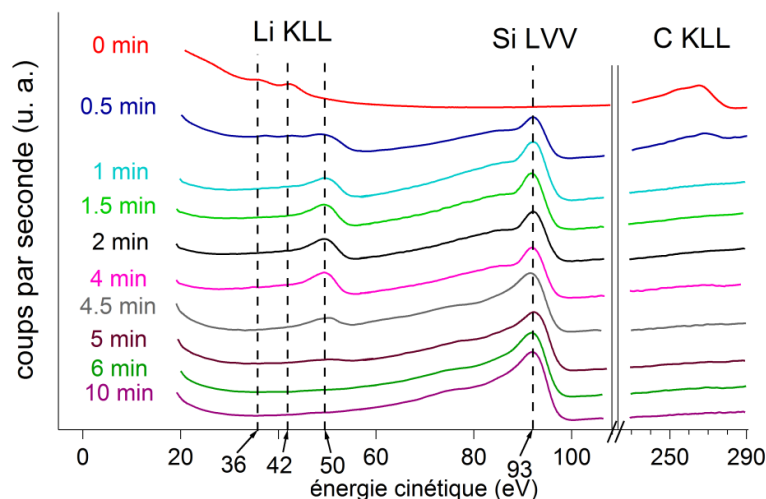


Figure II-27. Evolution en fonction du temps d'abrasion des spectres Auger associés aux transitions Li KLL (I_{Li}), Si LVV (I_{Si}) et C KLL (I_C) obtenus à la surface de la particule représentée sur la Figure II-26-a).

Dès le début de l'abrasion, les pics d'énergie à 36 et 42 eV pour Li KLL disparaissent et un nouveau pic à 50 eV est observé. Simultanément, le signal associé au carbone décroît très fortement et une transition Si LVV est révélée à 93 eV. La Figure II-28 représente l'évolution avec le temps d'abrasion de I_{Li} , I_{Si} et I_C . Durant la première minute d'abrasion, I_C diminue effectivement jusqu'à une valeur correspondant à un rapport I_C/I_{Si} inférieur à 0,03. Dans le même temps, I_{Li} et I_{Si} augmentent avant de se stabiliser. Entre 1 et 4 min d'abrasion, le rapport I_{Li}/I_{Si} est constant : $0,42 \pm 0,02$. Lorsque l'abrasion se poursuit, I_{Li} diminue tandis que I_{Si} augmente. Grâce aux résultats obtenus précédemment sur les alliages de référence, cette diminution apparente de I_{Li} ne peut pas être attribuée à des taux d'abrasion différents pour Li et Si mais à une véritable baisse de la concentration en Li à l'intérieur de la particule. Après 6 min d'abrasion, I_{Li}/I_{Si} reste inférieur à 0,02. Dans ces conditions expérimentales, en utilisant l'équation (II-6) et le coefficient $R_{Li}^{Li_{15}Si_4}$, un rapport I_{Li}/I_{Si} inférieur à 0,02 correspond à une fraction molaire de lithium, $X_{Li}^{Li_xSi}$, inférieure à 5%.

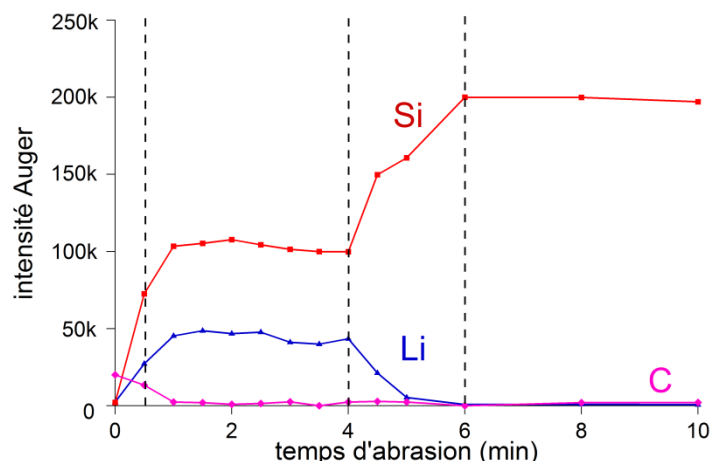


Figure II-28. Evolution en fonction du temps d'abrasion des intensités Auger associées aux transitions Li KLL (I_{Li}), Si LVV (I_{Si}) et C KLL (I_C).

Une fois que le lithium n'est plus détecté et que le cœur de silicium est atteint, les cartographies élémentaire AES confortent ces résultats (Figure II-29). La résolution spatiale de la nanosonde Auger permet de confirmer l'hétérogénéité de la répartition du lithium à l'intérieur de la particule. La structure suivante peut être proposée : une couche de SEI recouvre une particule partiellement lithiée. Cette particule est caractérisée par la présence de deux phases. Une coquille constituée d'un alliage homogène Li_xSi entoure un cœur de silicium pur. Entre ces deux phases, un gradient de concentration en Li est observé. La couche de Li_xSiO_y évoquée notamment par Philippe *et al*²⁴⁷ n'est pas détectée dans le cas présent. Cette question sera traitée de manière plus approfondie dans le chapitre suivant (paragraphe III-1-2-6).

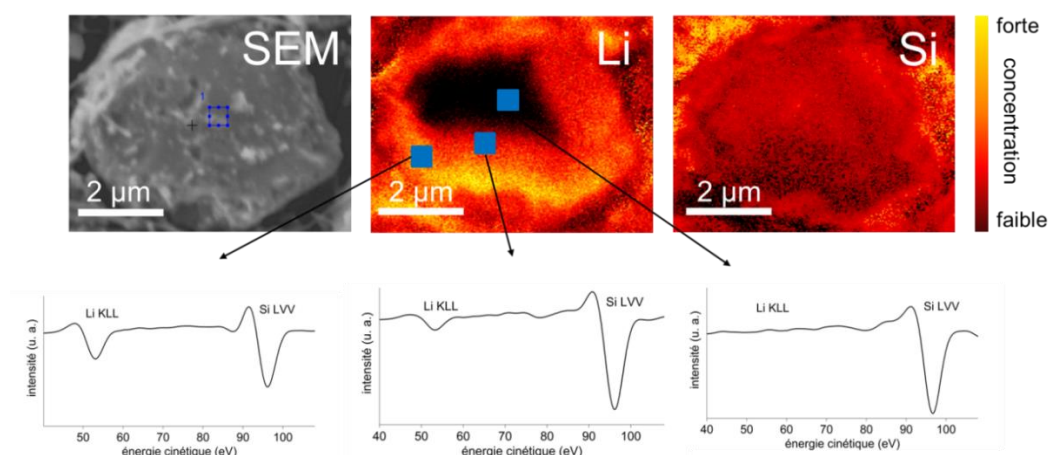


Figure II-29. Image MEB et cartographies élémentaires AES pour Li et Si de la particule analysée après 10 min d'abrasion. Les spectres Auger dérivés associés à Li KLL et Si LVV obtenus dans différentes zones de la particule sont également représentés.

²⁴⁷ Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Allouche, J. ; Lindgren, F. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *Chem. Mater.* **2012**, 24, 1107-1115

En utilisant les équations (II-6) et (II-7) et les différents coefficients $R_{Li}^{Li_kSi}$ déterminés précédemment (Tableau II-2), la composition d'un alliage Li_xSi caractérisé par un rapport I_{Li}/I_{Si} égal à 0,42 peut être calculée (Tableau II-4).

$R_{Li}^{Li_kSi}$	$R_{Li}^{Li_7Si_3} = 0,119$	$R_{Li}^{Li_{15}Si_4} = 0,135$	$R_{Li}^{Li_{22}Si_5} = 0,132$
x dans Li_xSi	$3,6 \pm 0,02$	$3,1 \pm 0,03$	$3,2 \pm 0,03$

Tableau II-4. Composition de la coquille de la particule analysée représentée Figure II-26-a) en fonction des $R_{Li}^{Li_kSi}$ utilisés pour le calcul.

Conformément à ce qui était attendu, la valeur 3,6 obtenue avec $R_{Li}^{Li_7Si_3}$ est très différente des deux autres valeurs 3,1 et 3,2, calculées à l'aide des coefficients $R_{Li}^{Li_{15}Si_4}$ et $R_{Li}^{Li_{22}Si_5}$ respectivement. 3,6 est assez éloigné de 2,33 correspondant à la composition de Li_7Si_3 . Au contraire, la valeur de 3,1 obtenue avec $R_{Li}^{Li_{15}Si_4}$ est calculée à partir des résultats Auger d'un alliage de proche composition. 3,1 peut donc être considérée comme la valeur la plus précise pour l'alliage Li_xSi qui constitue la coquille de la particule analysée.

Des mesures identiques ont été réalisées sur d'autres particules de silicium à la surface de l'électrode II. La Figure II-30 représente l'évolution en fonction du temps d'abrasion des compositions Li_xSi obtenues pour trois particules de silicium. De la même façon que pour la particule précédente, ces compositions ont été calculées en utilisant $R_{Li}^{Li_{15}Si_4}$. La même structure est observée : une coquille très lithiée dont la composition est proche de $Li_{3,1}Si$ pour toutes les particules analysées et à l'intérieur, un cœur de silicium pur. Cependant, il y a une dispersion importante du temps d'abrasion nécessaire pour que le lithium ne soit plus détecté. Plusieurs raisons peuvent expliquer ce phénomène. La vitesse d'abrasion peut varier d'une particule à l'autre même avec l'utilisation de la rotation Zalar à cause de la rugosité de l'électrode. La teneur en Li peut également ne pas être identique pour toutes les particules ; cette hétérogénéité concernant le taux de lithium pourrait éventuellement être liée à l'environnement de la particule au sein de l'électrode. Cet aspect est développé dans le paragraphe II-2-4. *Perspectives d'étude* de ce chapitre. Cependant, il est intéressant de noter que la présence d'une coquille lithiée, indiquant que la lithiation du silicium a débuté, a été observée pour toutes les particules (environ 10) analysées à la surface de l'électrode II.

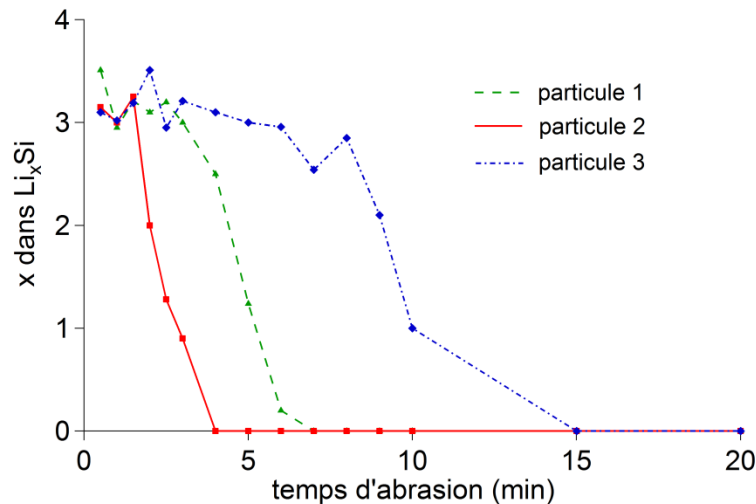


Figure II-30. Evolution des compositions Li-Si en fonction du temps d'abrasion pour trois particules à la surface de l'électrode II.

Après une capacité lithiée inférieure à 400 mAh.g^{-1} , la lithiation du silicium a déjà commencé. Cette lithiation débute dans la partie périphérique de la particule où les ions Li^+ ont un accès au silicium en passant à travers la SEI. L'insertion du lithium démarre avec la formation d'un alliage Li_xSi très riche en lithium. Il n'est pas possible de déterminer les propriétés cristallines des matériaux en utilisant la spectroscopie Auger. Cependant, d'après les observations par MET de particules de silicium^{248,249,250} et les analyses par DRX d'électrodes^{251,252}, cette coquille très lithiée peut être supposée amorphe tandis que le cœur de silicium pur est cristallin.

➤ Analyse de l'électrode III, après une capacité lithiée de 1200 mAh.g^{-1}

La Figure II-31 représente l'évolution en fonction du temps d'abrasion des compositions Li-Si pour une particule à la surface de l'électrode III, analysée après une capacité lithiée de 1200 mAh.g^{-1} . La même structure est observée avec une composition identique pour la coquille lithiée proche de $\text{Li}_{3,1}\text{Si}$. Le temps d'abrasion nécessaire pour atteindre le cœur de silicium est beaucoup plus important pour cette particule : la progression de la lithiation n'entraîne pas un enrichissement en lithium de la coquille mais une augmentation de son épaisseur. Ces résultats sont en accord avec le mécanisme biphasé proposé par Li et Dahn²⁵¹ pour la première

²⁴⁸ Liu, X. -H. ; Zhong, L. ; Huang, S. ; Mao, S. X. ; Zhu, T. ; Huang, J. -Y. *ACS Nano* **2012**, 6, 1522-1531

²⁴⁹ Gu, M. ; Li, Y. ; Li, X. ; Hu, S. ; Zhang, X. ; Xu, W. ; Thevuthasan, S. ; Baer, D. R. ; Zhang, J. -G. ; Liu, J. ; Wang, C. *ACS Nano* **2012**, 6, 8439-8447

²⁵⁰ Liu, X. -H. ; Zheng, H. ; Zhong, L. ; Huang, S. ; Karki, K. ; Zhang, L. Q. ; Liu, Y. ; Kushima, A. ; Liang, W. T. ; Wang, J. W. ; Cho, J. -H. ; Epstein, E. ; Dayeh, S. A. ; Picraux, S. T. ; Zhu, T. ; Li, J. ; Sullivan, P. ; Cumings, J. ; Wang, C. ; Mao, S. X. ; Ye, Z. Z. ; Zhang, S. ; Huang, J. Y. *Nano Lett.* **2011**, 11, 3312-3318

²⁵¹ Li, J. ; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, A156-A161

²⁵² Limthongkul, P. ; Jang, Y. -I ; Dudney, N. ; Chiang, Y. -M. *Acta Mater.* **2003**, 51, 1103-1113

lithiation de silicium cristallin ; ce mécanisme suggère la présence de deux phases : du silicium cristallin et un alliage amorphe Li_xSi qui croît au cours de la lithiation. Lors de la première décharge, l'augmentation de l'épaisseur de la phase amorphe au sein d'une particule a par ailleurs été observée au MET²⁵³. En ce qui concerne la composition de l'alliage amorphe Li_xSi , la quantification obtenue par AES est en accord avec les autres estimations rapportées dans la littérature. Par DRX *in situ*, Li et Dahn²⁵¹ parviennent à une valeur de $\text{Li}_{3,5\pm0,2}\text{Si}$. Danet *et al*²⁵⁴ ont quant à eux observé une composition égale à $\text{Li}_{2,9\pm0,3}\text{Si}$ en utilisant des résultats EELS qui permettent, comme dans le travail présenté ici, de réaliser des analyses locales, à l'échelle de la particule.

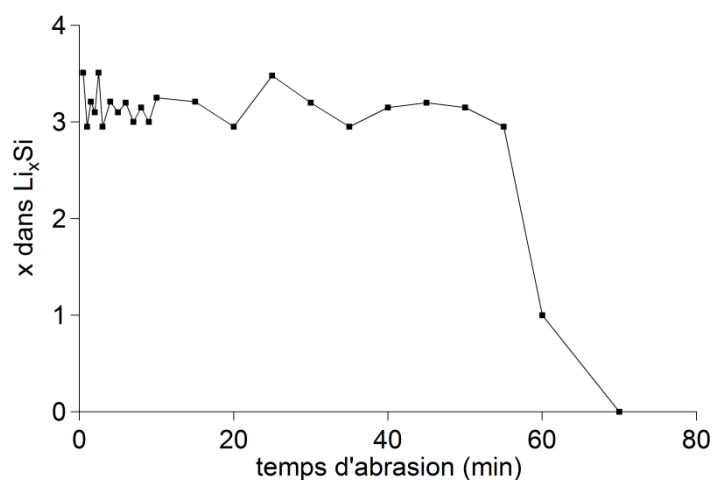


Figure II-31. Evolution des compositions Li-Si en fonction du temps d'abrasion pour 1 particule à la surface de l'électrode III.

Les résultats obtenus par AES sur les particules des électrodes II et III suggèrent également la présence d'une région entre la coquille très lithiée et le cœur de silicium dans laquelle un gradient de concentration en lithium est observé. Plusieurs raisons peuvent expliquer ce gradient : (i) le processus d'abrasion n'est pas homogène à la surface d'une même particule ; (ii) l'épaisseur de la coquille amorphe $\text{Li}_{3,1}\text{Si}$ n'est pas uniforme à l'intérieur d'une particule ; (iii) la composition de la phase Li_xSi change à l'interface entre la coquille et le cœur de silicium où une baisse progressive de la concentration en lithium est observée. Des analyses Auger sur des films minces de silicium partiellement lithiés, au sein desquels le front de phase entre les phases amorphe et cristalline est particulièrement fin (Figure I-11), pourraient éventuellement permettre de trancher entre ces différentes hypothèses.

²⁵³ Liu, X. H. ; Zhong, L. ; Huang, S. ; Mao, S. X. ; Zhu, T. ; Huang, J. Y. *ACS Nano* **2012**, 6, 1522-1531

²⁵⁴ Danet, J. ; Brousse, T. ; Rasim, K. ; Guyomard, D. ; Moreau, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 220-226

➤ **Analyse de l'électrode IV, après une capacité lithiée de 1800 mAh.g⁻¹**

Pour l'électrode IV, une coquille de composition identique Li_{3,1}Si est observée en périphérie des particules. Malheureusement, malgré plusieurs essais, il n'a pas été possible d'atteindre le cœur de silicium en utilisant l'abrasion par ions Ar⁺ sans détruire complètement les particules.

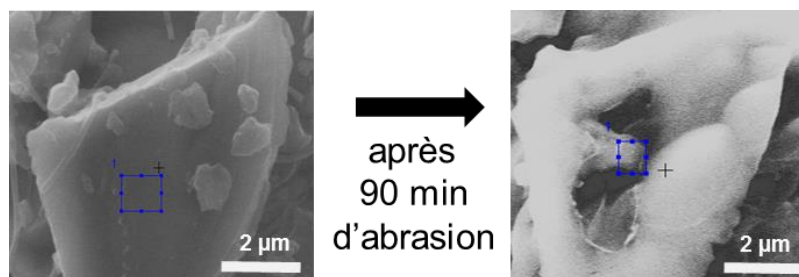


Figure II-32. Images par MEB d'une particule analysée à la surface de l'électrode IV avant et après 90 min d'abrasion.

La Figure II-32 montre une particule analysée à la surface de l'électrode IV avant et après 90 min d'abrasion. La morphologie initiale de la particule a été complètement modifiée. C'est une des limites de l'approche présentée ici qui utilise l'abrasion par ions Ar⁺. L'épaisseur abrasée semble être limitée à ~1 μm. Néanmoins, on peut supposer que l'épaisseur de la coquille lithiée Li_{3,1}Si a encore augmenté entre les particules des électrodes III et IV.

➤ **Analyse de l'électrode V, après une capacité lithiée de 3700 mAh.g⁻¹**

Comme vu précédemment, l'électrode V, constituée de l'alliage cr-Li₁₅Si₄ ou cr-Li_{3,75}Si a été considérée comme un composé de référence. Ainsi, au cours de la première lithiation de silicium cristallin, probablement lorsque la capacité déchargée est supérieure à 1800 mAh.g⁻¹, un enrichissement en Li de la phase Li_{3,1}Si se produit. Ces résultats peuvent être associés aux observations RMN et PDF réalisées par Key *et al*²⁵⁵. Selon les auteurs, jusqu'à une capacité lithiée de 2200 mAh.g⁻¹, de petits îlots de silicium sont observés au sein de l'électrode ; lorsque la lithiation se poursuit, ces îlots sont détruits pour former des ions Si isolés. Ce phénomène peut être relié à un enrichissement de l'alliage Li_{3,1}Si en Li_{3,75}Si.

²⁵⁵ Key, B. ; Morcrette, M. ; Tarascon, J. -M. ; Grey, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 503-512

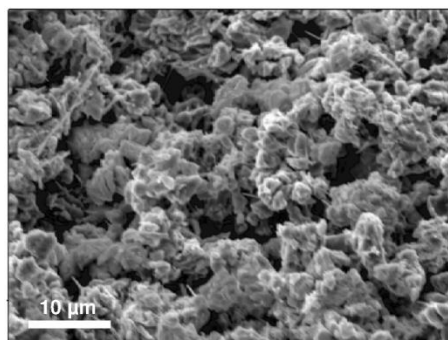


Figure II-33. Image MEB de la surface de l'électrode V, après une capacité lithiée de 3700 mAh.g⁻¹.

La Figure II-33 est une image MEB de la surface de l'électrode V. Comparées à leur état initial (Figure II-25), les particules de silicium ont complètement perdu leur morphologie après une première décharge complète. Les mécanismes qui gouvernent la lithiation du silicium avec la progression d'un front de phase entre le cœur de silicium et la coquille de Li_{3,1}Si provoquent des contraintes mécaniques considérables au sein des particules à l'origine d'une pulvérisation du matériau actif^{256,257,258}.

II-2-2-2. Silicium nanométrique

De la même façon, les mécanismes de lithiation du silicium nanométrique ont été analysés par spectroscopie Auger. L'étude du système électrochimique associé fera l'objet d'un paragraphe plus détaillé dans le chapitre suivant (paragraphe III-1, III-2 et III-3). Seules les analyses obtenues sur une électrode lithiée à 10% de sa capacité théorique sont décrites ci-après.

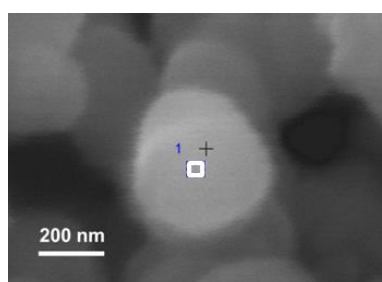


Figure II-34. Image par MEB d'une particule à la surface d'une électrode lithiée à 10%. La zone d'analyse est représentée par le carré blanc.

La Figure II-34 est une image par MEB d'une particule analysée. Comme pour les particules micrométriques, un profil de concentration est réalisé à l'intérieur de cette particule. Au cours

²⁵⁶ Zhang, W. –J. *J. Power Sources* **2011**, 196, 13-24

²⁵⁷ Kasavajjula, U. ; Wang, C. ; Appleby, A. J. *J. Power Sources* **2007**, 163, 1003-1039

²⁵⁸ Liu, X. H. ; Zhong, L. ; Huang, S. ; Mao, S. X. ; Zhu, T. ; Huang, J. Y. *ACS Nano* **2012**, 6, 1522-1531

de l'abrasion, les spectres Auger correspondant aux transitions Li KLL, Si LVV et C KLL sont enregistrés au centre de la particule sur la zone représentée par le carré blanc.

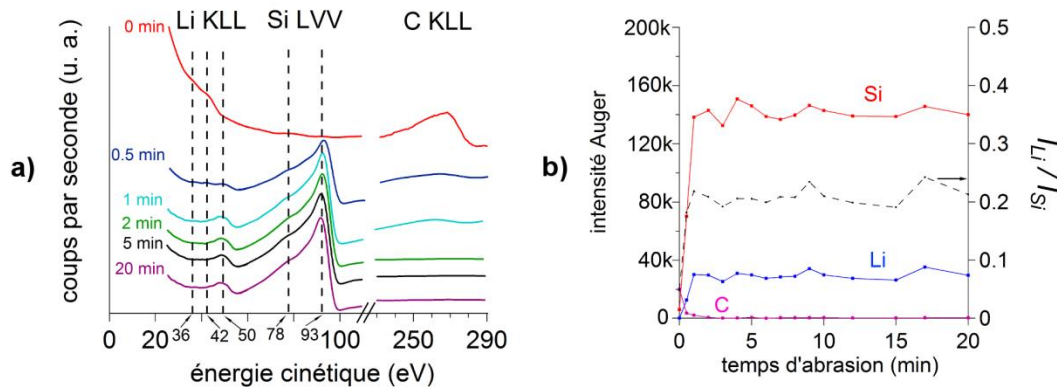


Figure II-35. Evolution en fonction du temps d'abrasion a) des spectres Auger associés aux transitions Li KLL, Si LVV et C KLL et b) des intensités Auger I_{Li} , I_{Si} et I_C ainsi que du rapport I_{Li}/I_{Si} .

La Figure II-35 montre l'évolution en fonction du temps d'abrasion a) des spectres Auger pour les transitions Li KLL, Si LVV et C KLL et b) des intensités Auger I_{Li} , I_{Si} , I_C et du rapport I_{Li}/I_{Si} . Avant abrasion, les résultats sont proches de ceux obtenus sur les particules de silicium micrométrique : deux pics à 36 et 42 eV pour Li KLL correspondant à un lithium oxydé et un pic à 270 eV pour le carbone sont observés. Néanmoins, un épaulement associé à un oxyde de silicium est détecté à 78 eV indiquant une épaisseur de SEI plus faible dans le cas de cette particule. Lorsque l'abrasion débute, le signal du carbone baisse très fortement. Pour Li KLL, les pics d'énergie à 36 et 42 eV disparaissent tandis qu'un pic à 50 eV est révélé. Parallèlement, l'apparition d'un signal à 93 eV associé à Si LVV est observée. Par la suite, jusqu'à 20 min d'abrasion, les spectres semblent plutôt stables. L'évolution des intensités Auger indique effectivement que, durant la première minute d'abrasion, I_C diminue jusqu'à atteindre une valeur très faible correspondant à un rapport I_C/I_{Si} inférieur à 0,03. Dans le même temps, I_{Li} et I_{Si} augmentent jusqu'à se stabiliser à ~30k et ~150k respectivement, correspondant à un rapport I_{Li}/I_{Si} égal à $0,21 \pm 0,03$ qui reste identique jusqu'à 20 min d'abrasion. En utilisant $R_{Li}^{Li_7Si_3}$, un rapport I_{Li}/I_{Si} égal à 0,21 correspond à l'alliage $Li_{1,6}Si$. Il est difficile de poursuivre l'abrasion au-delà sans détruire complètement la particule analysée. La Figure II-36 est l'image MEB de la particule analysée après 20 min d'abrasion.

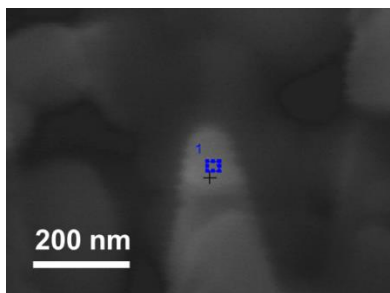


Figure II-36. Image MEB de la particule analysée après 20 min d'abrasion.

D'après les images MEB avant et après 20 min d'abrasion (Figure II-34 et II-36), une épaisseur d'au moins 100 nm a été retirée sous l'effet du décapage. Pourtant, le lithium est toujours détecté par AES. Ces résultats sont complètement différents de ceux obtenus sur des particules micrométriques : (i) la coquille très lithiée constituée de $\text{Li}_{3,1}\text{Si}$ n'est pas détectée en périphérie de la particule et (ii) le cœur de silicium n'est pas atteint au cours de l'abrasion. Une seule phase homogène constituée de l'alliage $\text{Li}_{1,6}\text{Si}$ est observée. Ces résultats sont contraires à de nombreuses études réalisées par MET *in situ* sur des particules de silicium nanométrique. Par exemple, Liu *et al*²⁵⁹ montrent clairement la présence de deux phases distinctes lors de la première lithiation : une phase amorphe attribuée à Li_xSi et une phase cristalline de silicium (Figure I-13). Plusieurs hypothèses peuvent expliquer nos observations dont (i) la résolution spatiale de la technique n'est pas suffisante pour distinguer des phases différentes à la surface d'une particule nanométrique, (ii) comme les analyses Auger sont réalisées *ex situ*, le lithium a diffusé à l'intérieur de la particule au moment de l'analyse et (iii) la technique d'abrasion par ions Ar^+ n'est pas adaptée pour l'analyse de couches d'une épaisseur de quelques dizaines de nm. Pour essayer d'éliminer ou de privilégier une hypothèse, d'autres analyses ont été effectuées. Des mesures avec un faisceau incident d'énergie 10 et 20 keV pour améliorer la résolution spatiale de la mesure (Tableau II-3) ont été réalisées. L'énergie des ions Ar^+ utilisée pour l'abrasion a par ailleurs été diminuée et fixée à 0,5 keV. Des électrodes ont été analysées en limitant au maximum le temps de relaxation (~ 1 h). Cependant, ces différentes expériences ont conduit à des résultats très similaires et n'ont pas permis de trancher entre les différentes hypothèses.

D'autres particules ont été analysées à la surface de l'électrode. La Figure II-37 montre l'évolution en fonction du temps d'abrasion des compositions Li-Si obtenues pour trois particules, la particule 1 est la particule dont l'analyse vient d'être décrite.

²⁵⁹ Liu, X. H. ; Zhong, L. ; Huang, S. ; Mao, S. X. ; Zhu, T. ; Huang, J. Y. *ACS Nano* **2012**, 6, 1522-1531

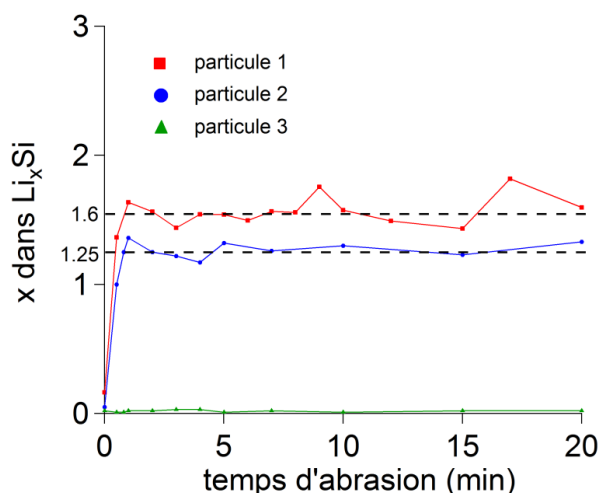


Figure II-37. Evolution des compositions Li-Si en fonction du temps d'abrasion pour trois particules d'une électrode de silicium nanométrique lithiée à 10%.

Une concentration constante en lithium est observée pour les trois particules analysées. Cependant, la teneur en lithium est différente d'une particule à l'autre. Si les résultats obtenus par AES permettent difficilement de conclure sur les mécanismes de lithiation du silicium nanométrique, ils mettent en évidence l'hétérogénéité du processus de lithiation à l'échelle de l'électrode. La spectroscopie Auger offre par ailleurs la possibilité de déterminer des concentrations en lithium dans des particules nanométriques analysées dans leur environnement d'électrode.

II-2-3. Délithiation et cycles suivants

Comme il semble difficile d'étudier les mécanismes de lithiation à l'échelle de la particule pour du silicium nanométrique, les analyses portant sur la délithiation du premier cycle et la lithiation du deuxième cycle ont été réalisées sur des électrodes de silicium micrométrique.

II-2-3-1. Première délithiation

La Figure II-38 représente le premier cycle électrochimique d'une électrode de silicium micrométrique cyclée entre 0,005 V et 1,2 V sans limitation de capacité. La capacité délithiée restituée lors de la charge est seulement de $\sim 300 \text{ mAh.g}^{-1}$. La pulvérisation du matériau actif qui survient lors de l'étape de lithiation (Figure II-33) provoque probablement une déconnexion des particules du réseau électronique ; ces particules isolées ne participent plus au cyclage lors de la délithiation²⁶⁰.

²⁶⁰ Zhang, W. –J. *J. Power Sources* **2011**, 196, 13-24

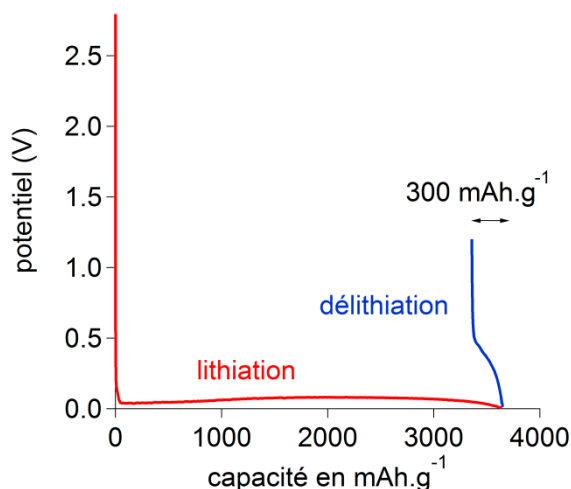


Figure II-38. Premier cycle électrochimique d'une pile bouton constituée d'une électrode de silicium micrométrique face à du lithium métal jusqu'à un potentiel de 0,005 V en lithiation (ou décharge) et 1,2 V en délithiation (ou charge) à un régime de C/20.

Pour étudier les mécanismes de délithiation, trois électrodes ont été lithiées à 1200 mAh.g⁻¹ puis délithiées et analysées à différents états de délithiation.

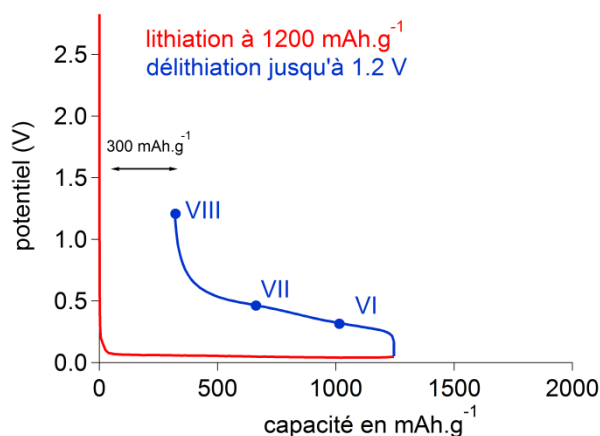


Figure II-39. Courbes de potentiel d'une pile bouton constituée d'une électrode de silicium micrométrique face à du lithium métal cyclée à un régime de C/20 dont la capacité en lithiation (ou décharge) est bloquée à 1200 mAh.g⁻¹. Les électrodes analysées par AES (VI, VII et VIII) sont représentées par des points bleus.

La Figure II-39 représente le premier cycle électrochimique obtenu pour une telle électrode de silicium micrométrique dont la capacité lithiée a été limitée à 1200 mAh.g⁻¹. Une capacité de 900 mAh.g⁻¹ est alors restituée lors de la délithiation. La capacité irréversible de 300 mAh.g⁻¹ peut être attribuée à la formation de la SEI et éventuellement à une déconnexion d'une partie du matériau actif du réseau électronique. Trois électrodes, notées VI, VII et VIII sur la Figure II-39, ont été analysées par AES lors de la délithiation, après des capacités délithiées de 200, 600 et 900 mAh.g⁻¹ correspondant à des potentiels de 0,3, 0,5 et 1,2 V respectivement.

➤ **Analyse de l'électrode VI, après une capacité délithiée de 200 mAh.g⁻¹, potentiel de 0,3 V**

De la même façon que précédemment, en combinant abrasion et analyses Auger, plusieurs particules de matériau actif situées à la surface de l'électrode ont été analysées. Comme lors de la lithiation, une couche constituée de C, O, F, Li et P, attribuée à la SEI, est détectée avant abrasion. Lorsque l'abrasion débute, la SEI disparaît et un alliage Li-Si est révélé à l'intérieur de la particule. La Figure II-40 représente l'évolution de la composition de l'alliage Li-Si obtenu en fonction du temps d'abrasion pour deux particules.

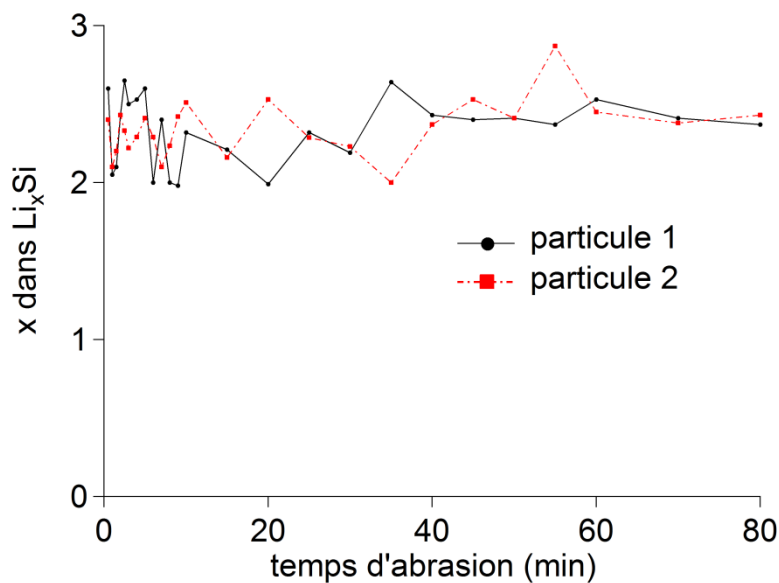


Figure II-40. Evolution des compositions Li-Si en fonction du temps d'abrasion pour deux particules situées à la surface de l'électrode VI.

La composition d'alliage est identique pour les deux particules, $\sim\text{Li}_{2,2}\text{Si}$. Suivant le même raisonnement qu'au paragraphe II-2-2-1, la composition a été calculée en utilisant non pas $R_{\text{Li}}^{\text{Li}_{15}\text{Si}_4}$, mais $R_{\text{Li}}^{\text{Li}_7\text{Si}_3}$; l'alliage de référence associé à $R_{\text{Li}}^{\text{Li}_7\text{Si}_3}$, $\text{Li}_{2,33}\text{Si}$, ayant une composition plus proche de $\text{Li}_{2,2}\text{Si}$. L'abrasion n'a pas pu être poursuivie au-delà de 80 min sans détruire les particules (Figure II-32).

➤ **Analyse de l'électrode VII, après une capacité délithiée de 600 mAh.g⁻¹, potentiel de 0,5 V**

Deux particules de la surface de l'électrode VII ont été analysées. La Figure II-41 représente l'évolution de la composition de l'alliage Li-Si en fonction du temps d'abrasion pour les deux particules. Une composition de $\sim\text{Li}_{1,5}\text{Si}$ est observée en périphérie des deux particules. Pour la

particule 1, une diminution de la teneur en lithium est constatée après 10 min d'abrasion et le lithium n'est plus détecté après 37 min.

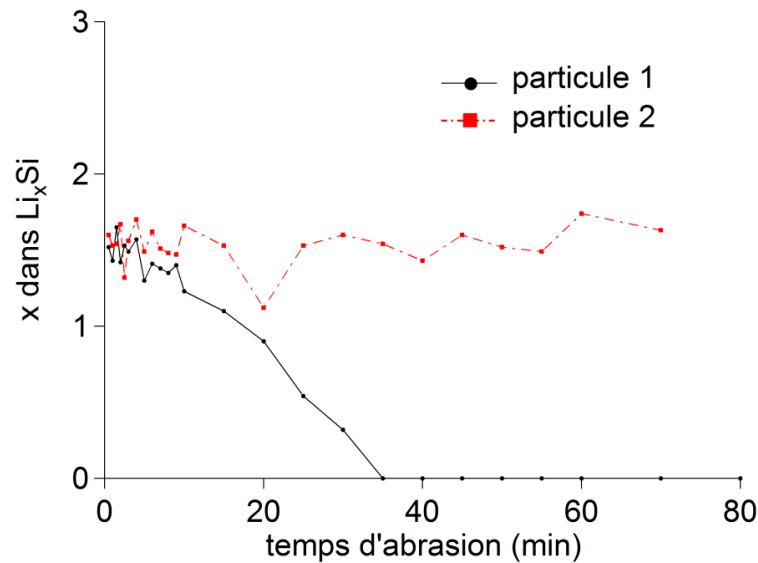


Figure II-41. Evolution des compositions Li-Si en fonction du temps d'abrasion pour deux particules situées à la surface de l'électrode VII.

La Figure II-42 montre les cartographies AES obtenues pour les éléments Li et Si après 80 min d'abrasion. Ces analyses révèlent la présence de deux phases. Une coquille dans laquelle du lithium est détecté et un cœur de silicium pur.

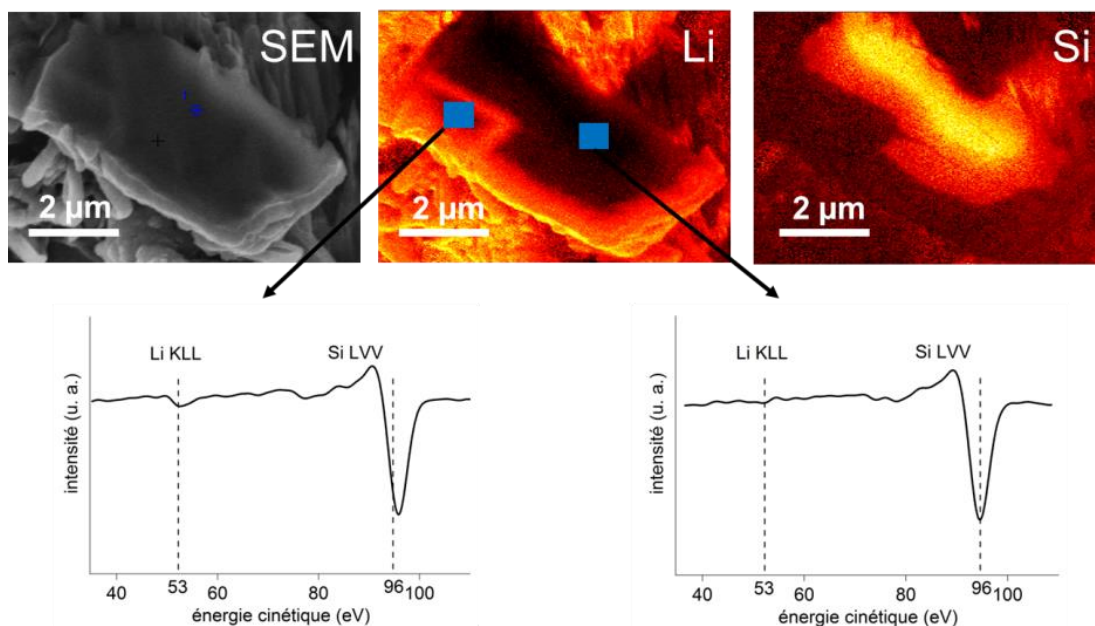


Figure II-42. Image par MEB et cartographies élémentaires AES pour Li et Si de la particule analysée après 80 min d'abrasion. Les spectres Auger dérivés associés à Li KLL et Si LVV obtenus dans différentes zones de la particule sont également représentés.

➤ **Analyse de l'électrode VIII, après une capacité délithiée de 900 mAh.g⁻¹, potentiel de 1,2 V.**

La troisième électrode a été analysée après une capacité délithiée de 900 mAh.g⁻¹ et un potentiel de 1,2 V. Des profils d'abrasion ont été réalisés dans plusieurs particules de la surface de l'électrode. Le lithium n'est pas détecté. La Figure II-43 montre des images par MEB de particules localisées à la surface de l'électrode VIII. L'image a) est une image obtenue grâce au scintillateur du spectromètre Auger et l'image b) a été réalisée en utilisant un MEB FEG type LEO 1530 dont la résolution spatiale est plus fine (~1 nm). Des fractures d'une centaine de nanomètres de largeur et de quelques micromètres de longueur, indiquées par des flèches rouges sur les images, sont clairement visibles à la surface des particules.

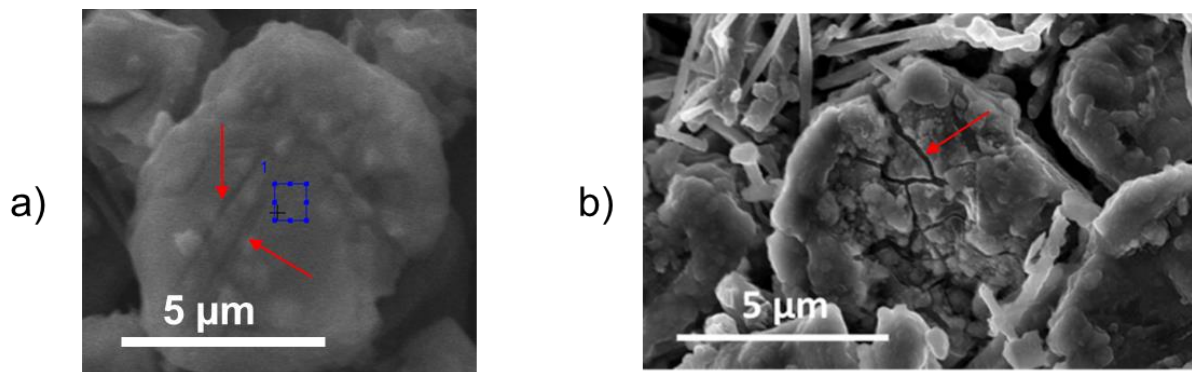


Figure II-43. Images de particules localisées à la surface d'une électrode de silicium après 1 cycle électrochimique. a) image par MEB Auger et b) image par MEB FEG LEO 1530

II-2-3-2. Deuxième lithiation

Trois électrodes ont été analysées lors de la lithiation suivante (Figure II-44) :

- IX : capacité lithiée 300 mAh.g⁻¹, potentiel de 0,3 V
- X : capacité lithiée de 800 mAh.g⁻¹, potentiel de 0,08 V
- XI : capacité lithiée de 1200 mAh.g⁻¹, potentiel de 0,08 V

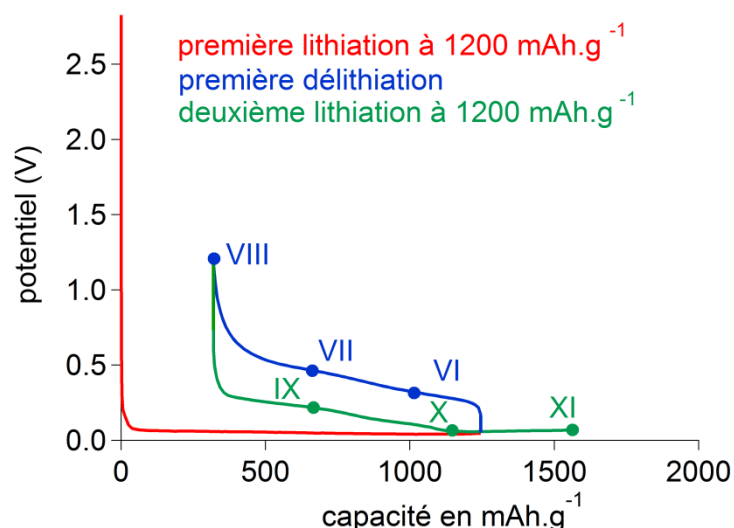


Figure II-44. Courbes de potentiel d'une pile bouton constituée d'une électrode de silicium micrométrique face à du lithium métal cyclée à un régime de C/20 dont la capacité en lithiation (ou décharge) est bloquée à 1200 mAh.g⁻¹. Les électrodes analysées par AES (IX, X et XI) sont représentées par des points verts.

Des profils d'abrasion ont été réalisés dans deux particules à la surface de ces trois électrodes. La Figure II-45 montre l'évolution avec le temps d'abrasion de la composition des alliages Li-Si obtenus pour les six particules. L'alliage détecté à la surface de l'électrode IX est identique pour les deux particules : $\sim\text{Li}_{1,5}\text{Si}$. Pour les particules localisées à la surface des électrodes X et XI, la composition de l'alliage Li-Si est proche de $\text{Li}_{3,0}\text{Si}$.

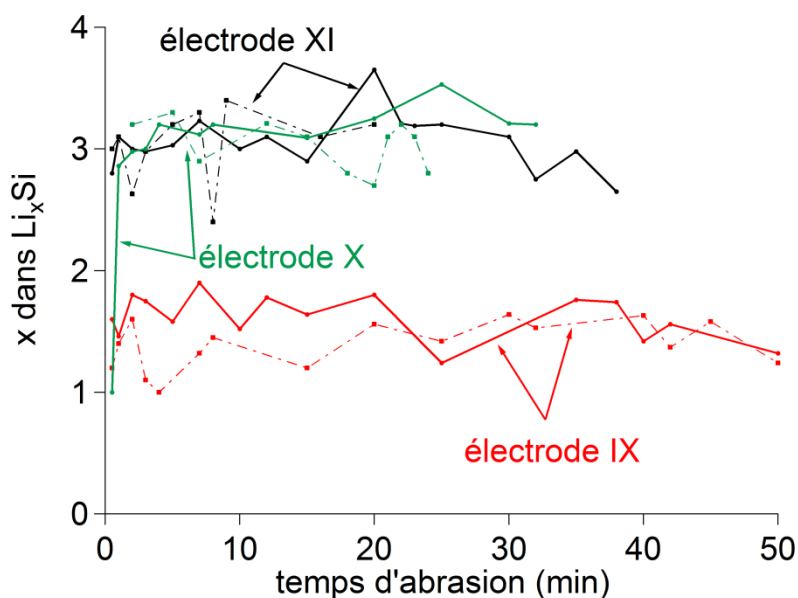


Figure II-45. Evolution des compositions Li-Si en fonction du temps d'abrasion pour deux particules situées à la surface des électrodes IX, X et XI.

II-2-3-3. Bilan

La Figure II-46 est un schéma résumant les mécanismes de (dé)lithiation du silicium mis en évidence au cours de cette étude. A titre de comparaison, le mécanisme de délithiation proposé par Li et Dahn²⁶³ après obtention de la phase cristalline $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ a été ajouté.

Comme vu précédemment (paragraphe II-2-2-1), la première lithiation de silicium cristallin s'effectue selon un processus biphasé $\text{cr-Si} / \text{a-Li}_{3,1}\text{Si}$. Après une capacité lithiée de 1200 mAh.g^{-1} , une particule est constituée d'une coquille de $\text{Li}_{3,1}\text{Si}$ qui entoure un cœur de silicium cristallin (Figure II-31). L'épaisseur de la coquille lithiée varie d'une particule à l'autre. Lors de la délithiation, un cœur de silicium pur a pu être mis en évidence seulement pour une particule (Figures II-41 et II-42). Néanmoins, comme suggéré par Obrovac et Krause²⁶¹, nous pouvons supposer que le silicium cristallin qui n'a pas été lithié lors de la première lithiation reste inchangé au cours de la délithiation. Pour les quelques particules analysées, la composition de la coquille semble être identique d'une particule à l'autre. La teneur en lithium diminue progressivement au cours de la délithiation. Ce mécanisme de type solution solide est en bon accord avec les résultats obtenus récemment par McDowell *et al*²⁶² grâce à des observations par MET de nanoparticules de silicium amorphe. Selon les auteurs, la délithiation des particules $\text{a-Li}_x\text{Si}$ se fait de façon homogène et progressive. A la fin de la charge, lorsque le potentiel atteint 1,2 V, le lithium n'est pas détecté dans les particules situées à la surface de l'électrode. Des fractures de quelques centaines de nanomètres de largeur sont visibles (Figure II-43) : même en limitant la capacité lithiée à 1200 mAh.g^{-1} , les mécanismes de (dé)lithiation de silicium micrométrique sont responsables de profonds changements morphologiques et ne permettent pas un retour à l'état initial. A l'issue de ce premier cycle, on peut supposer que le silicium situé en périphérie des particules et qui a été touché par la lithiation est devenu amorphe^{263,264,265}. Au contraire, le silicium qui se trouve au cœur des particules est certainement resté cristallin²⁶¹. Ces mécanismes de délithiation sont très différents de ceux rapportés dans la littérature après l'obtention de la phase cristalline $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ ²⁶³. Li et Dahn²⁶³ proposent pour la délithiation des particules de $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$ un mécanisme biphasé $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4 / \text{a-Li}_{2,0}\text{Si}$ suivi d'une délithiation progressive de l'alliage $\text{a-Li}_{2,0}\text{Si}$. Comme suggéré par l'aspect très différent des courbes de potentiels²⁶¹, les

²⁶¹ Obrovac, M. N. ; Krause, L. J. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A103-A108

²⁶² McDowell, M. T. ; Lee, S. W. ; Harris, J. T. ; Korgel, B. A. ; Wang, C. ; Nix, W. D. ; Cui, Y. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 758-764

²⁶³ Li, J. ; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A156-A161

²⁶⁴ Limthongkul, P. ; Jang, Y. -I ; Dudney, N. ; Chiang, Y. -M. *Acta Mater.* **2003**, *51*, 1103-1113

²⁶⁵ Misra, S. ; Liu, N. ; Nelson, J. ; Hong, S. S. ; Cui, Y. ; Toney, M. F. *ACS Nano* **2012**, *6*, 5465-5473

mécanismes de délithiation du silicium sont complètement dépendants de la lithiation précédente et en particulier de l'obtention ou non de la phase $\text{cr-Li}_{15}\text{Si}_4$.

La courbe de potentiel de la deuxième lithiation peut être séparée en deux parties (Figure II-44). Jusqu'à ce que le potentiel atteigne 0,08 V, la courbe est similaire aux courbes obtenues par Obrovac et Krause²⁶¹ pour la lithiation de silicium amorphe (étapes IV, IV bis et VIII sur la Figure I-10). Les analyses AES obtenues sur des particules de l'électrode IX montrent la présence d'un alliage $\text{Li}_{1,5}\text{Si}$ en périphérie des particules (Figure II-45). Il n'a pas été possible d'observer une éventuelle variation de la composition de l'alliage pendant le temps d'abrasion, ~50 min, avant de détruire les particules. On peut néanmoins supposer que cette première partie de la courbe de potentiel, correspond à une lithiation de la coquille de silicium amorphe. La lithiation de ce silicium amorphe débute à un potentiel de 0,4 V, très supérieur à 0,08 V, le potentiel de lithiation du silicium cristallin (Figure II-24). Selon Key *et al*²⁶⁶, la matrice beaucoup plus ouverte du silicium amorphe comparée à celle du silicium cristallin favoriserait la pénétration du lithium et pourrait expliquer cette différence de potentiel. La lithiation de cette coquille amorphe ne semble pas s'effectuer selon un mécanisme biphasé mais plutôt selon un mécanisme type solution solide avec une concentration en lithium homogène au sein de la coquille. Ces résultats pour la deuxième lithiation sont également en accord avec les observations de McDowell *et al*²⁶². Les analyses AES de l'électrode X (Figure II-45) montrent que la teneur en lithium de la coquille augmente avec la capacité lithiée jusqu'à former l'alliage $\sim\text{Li}_3\text{Si}$ lorsque le potentiel atteint 0,08 V. La courbe reprend alors l'évolution du potentiel observé pour la lithiation de silicium cristallin (Figure II-44) suggérant un processus de lithiation biphasé $\text{cr-Si} / \text{a-Li}_{3,1}\text{Si}$, décrit précédemment : c'est le silicium cristallin situé au cœur des particules qui commence à être lithié.

²⁶⁶ Key, B. ; Morcrette, M. ; Tarascon, J. -M. ; Grey, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 503-512

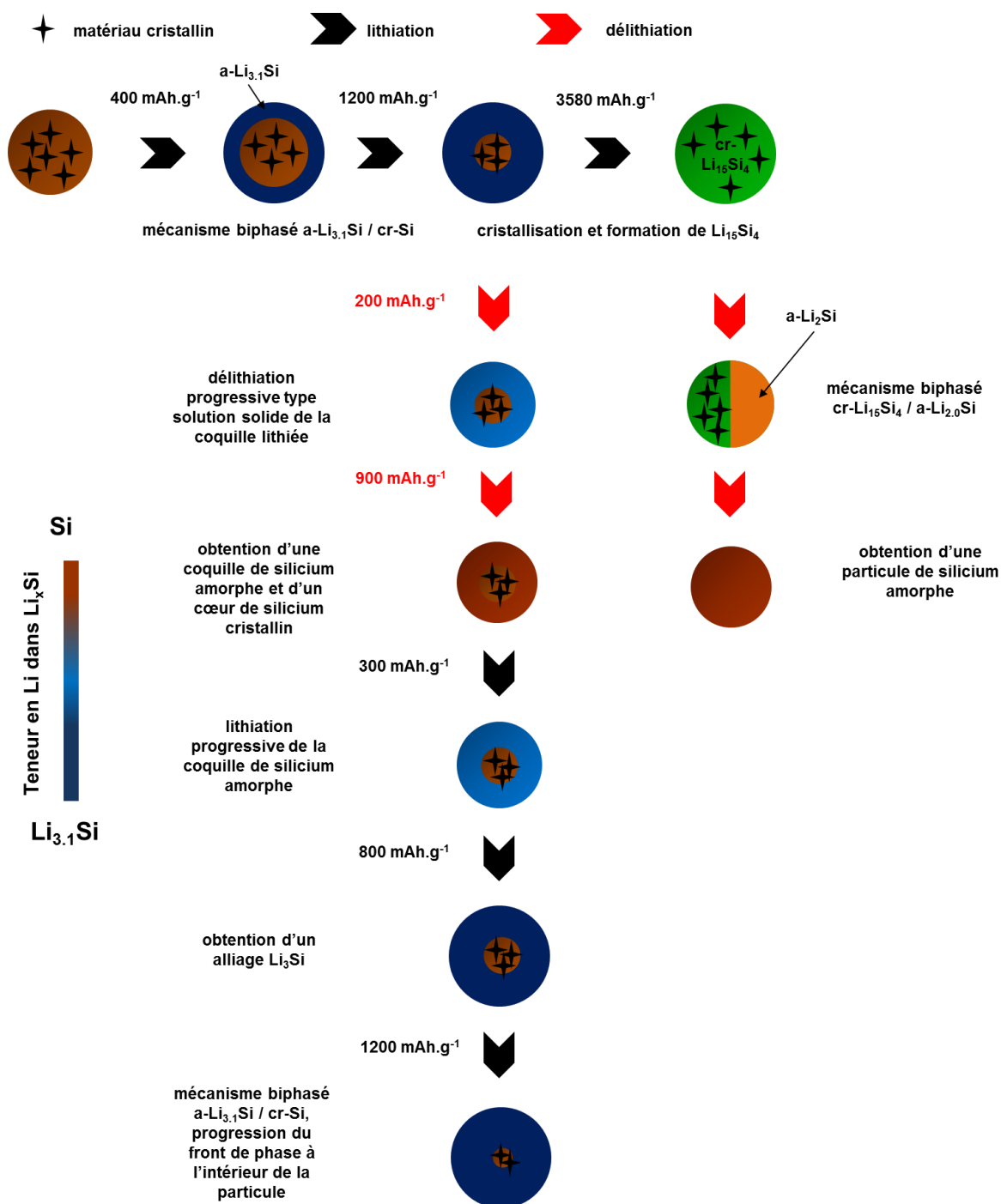


Figure II-46. Schéma bilan des mécanismes de (dé)lithiation du silicium obtenus par AES. Les mécanismes de délithiation après formation de cr-Li₁₅Si₄ sont issus de la référence [263].

II-2-4. Perspectives d'étude

En utilisant la spectroscopie Auger, les alliages amorphes Li-Si qui se forment lors des processus de (dé)lithiation du silicium ont pu être étudiés. La résolution spatiale de cette technique de caractérisation permet d'analyser les particules de matériau actif dans leur environnement d'électrode. L'AES ouvre plusieurs perspectives, en voici quelques-unes :

- Les analyses AES suggèrent des hétérogénéités de lithiation entre les particules de l'électrode (Figure II-30). Dans le cadre des travaux présentés ici, il n'a pas été possible de trouver une corrélation éventuelle entre le taux de lithiation et l'environnement d'électrode des particules : distance par rapport au collecteur, présence d'un agent conducteur à proximité, *etc.* En combinant, coupe FIB *in situ* et analyses couplées Auger / TOF-SIMS, il semble envisageable d'étudier ces aspects. En outre, il paraît intéressant de croiser les deux techniques d'analyse pour exploiter au mieux la sensibilité du TOF-SIMS et la résolution spatiale de la spectroscopie Auger (Tableau II-3). Quelques expériences préliminaires ont été réalisées (Figures II-47 et II-48).

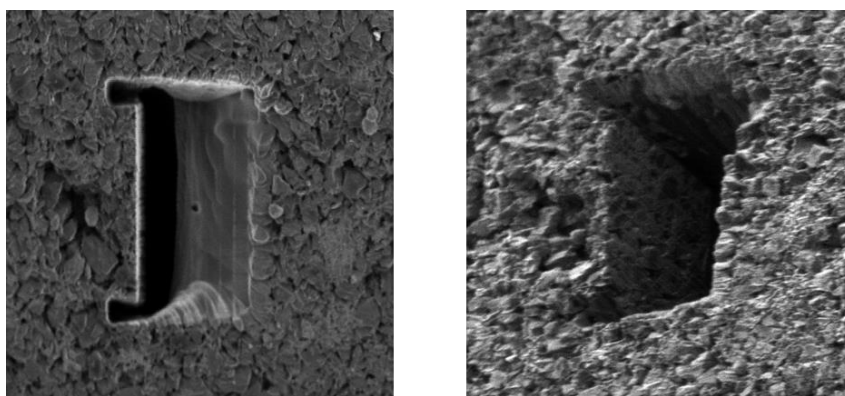


Figure II-47. Images en électrons secondaires d'une coupe FIB d'une électrode de silicium micrométrique lithiée à 10%.

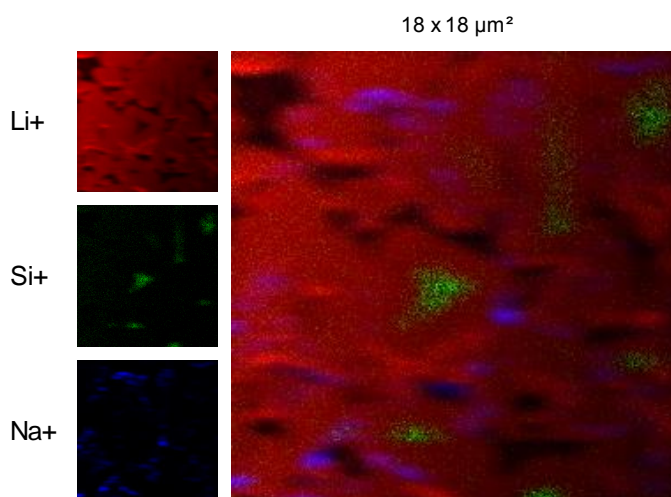


Figure II-48. Analyses TOF-SIMS de la coupe FIB représentée Figure II-47.

- La spectroscopie Auger couplée à de l'abrasion est particulièrement adaptée à l'étude de films minces²⁶⁷. Des analyses de films minces de silicium monocristallins partiellement lithiés au cours de la première lithiation permettraient d'étudier précisément l'interface entre l'alliage amorphe Li-Si et le silicium cristallin.
- A condition d'analyser préalablement des alliages de référence pour (i) déterminer les vitesses d'abrasion des différents éléments et (ii) calculer les ARRSFs correspondants, la spectroscopie Auger peut être utilisée pour l'étude des mécanismes de (dé)lithiation d'autres matériaux actifs. Comme décrit ici, cette technique est particulièrement intéressante pour des matériaux qui s'amorphisent lors du cyclage et qui peuvent difficilement être analysés par diffraction des rayons X ou des électrons.

II-3. Conclusion

La caractérisation par AES d'alliages Li_kSi cristallins de composition connue a permis de démontrer l'intérêt de la spectroscopie Auger pour l'étude de ce type d'alliages :

- Les énergies cinétiques des électrons Auger associées aux transitions Li KLL et Si LVV dans un environnement d'alliage Li_kSi ont été déterminées.
- Les vitesses d'abrasion des éléments Li et Si ont été évaluées. D'après les profils de concentration obtenus sur des alliages supposés homogènes, ces vitesses sont très voisines ce qui facilite la quantification d'alliages Li-Si inconnus.
- Les Facteurs de Sensibilité Relatifs à ces Alliages de Référence ont été calculés pour Li_7Si_3 , $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$.

Grâce à ces résultats, la spectroscopie Auger a pu ensuite être appliquée à l'étude des mécanismes de (dé)lithiation d'électrodes de silicium micrométrique et nanométrique. Pour le silicium nanométrique, il semble difficile de distinguer différentes phases à l'échelle d'une particule. Cependant, il est possible de déterminer des compositions locales Li-Si et d'étudier la distribution du lithium au sein de l'électrode. En revanche, pour le silicium micrométrique, l'AES a permis d'observer les mécanismes de (dé)lithiation à l'échelle de la particule. La première lithiation s'effectue selon un processus biphasé $\text{cr-Si} / \text{a-Li}_{3,1}\text{Si}$. Les processus de (dé)lithiation suivants sont complètement différents et sont plutôt du type solution solide avec des alliages Li-Si homogènes observés au sein des particules. Ces mécanismes sont à l'origine de fortes contraintes à l'intérieur des particules et entraînent l'apparition de fractures même

²⁶⁷ *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Briggs, D. ; Grant, J. T. IM Publications 2004

lorsque la capacité lithiée est limitée à 1200 mAh.g^{-1} . Les travaux présentés ici sont à notre connaissance les premiers qui portent sur l'utilisation de la spectroscopie Auger pour l'étude des mécanismes de (dé)lithiation du silicium et ouvrent de nombreuses perspectives intéressantes en particulier pour la caractérisation des alliages amorphes.

III- Etude des mécanismes de dégradation d'une électrode de silicium nanométrique

Lorsque le silicium est de taille micrométrique, le cyclage et les variations de volume associées provoquent une pulvérisation du matériau actif (chapitre II). De nombreuses études indiquent que l'utilisation de silicium nanométrique permet de limiter ce phénomène et d'améliorer la cyclabilité des électrodes (paragraphe I-3-1). Cependant, les électrodes de silicium, notamment en termes d'efficacité coulombique restent peu performantes. Comme détaillé au paragraphe I-3, il existe plusieurs problématiques, associées ou non aux variations volumiques des particules, susceptibles d'expliquer la détérioration des performances au cours du cyclage. Pour améliorer ce comportement électrochimique, une vision claire des mécanismes de dégradation lors du vieillissement de l'électrode est nécessaire.

Dans ce chapitre, un système électrochimique constitué de silicium nanométrique est analysé au cours du cyclage en utilisant plusieurs techniques de caractérisation : MEB, XPS, AES, Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) et porosimétrie mercure. Préalablement à cette étude, les sections 1 et 2 du chapitre sont spécifiquement consacrées aux techniques AES et SIE. En effet, si le chapitre précédent a permis de démontrer l'intérêt de la spectroscopie Auger pour la quantification des alliages Li-Si, la possibilité d'étudier la SEI grâce à cette technique de caractérisation de surface reste à évaluer. Quant à la SIE, elle nécessite une étude préliminaire sur un cycle complet pour pouvoir analyser correctement les données obtenues ensuite au cours du vieillissement de l'électrode. Dans tout le chapitre, les électrodes de silicium étudiées contiennent du silicium nanométrique. Le matériau actif, la formulation de l'électrode et le processus de réalisation sont identiques à ceux décrits dans le chapitre II. Si ce n'est pas spécifié, (i) l'électrolyte utilisé est un mélange EC : DEC (1 : 1 en volume) dans lequel LiPF_6 est dissous à 1 M et (ii) le régime de cyclage est égal à C/20 ($C = 3600 \text{ mAh.g}^{-1}$). Sauf pour les mesures d'impédance, les cyclages électrochimiques sont réalisés en montage pile bouton.

III-1. Etude du premier cycle électrochimique par XPS et AES

Ce premier paragraphe est une étude couplée XPS / AES réalisée au cours du premier cycle électrochimique. Plusieurs électrodes ont été analysées à différents états de charge par XPS et AES.

III-1-1. Système électrochimique

La Figure III-1 représente le premier cycle électrochimique de lithiation / délithiation obtenu pour une pile bouton constituée d'une électrode de silicium face à une contre électrode en Li métal cyclée entre 0,005 et 1,2 V. La courbe de lithiation est un plateau à ~0,08 V, similaire à celui obtenu dans le chapitre II pour le silicium micrométrique et en bon accord avec les résultats obtenus dans la littérature pour la première lithiation de silicium cristallin^{268,269}. La capacité lithiée est égale à 3800 mAh.g⁻¹, légèrement supérieure à 3580 mAh.g⁻¹ associée à la formation de Li₁₅Si₄. Comme précédemment, ceci peut facilement s'expliquer par la consommation d'électrons pour former la SEI à la surface de l'électrode²⁷⁰. Par ailleurs, cette capacité lithiée est supérieure à celle obtenue pour le silicium micrométrique, 3800 contre 3700 mAh.g⁻¹, probablement en raison de la plus grande surface BET du matériau actif nanométrique, 13,1 contre 2,3 m².g⁻¹. Une capacité de 3500 mAh.g⁻¹ est restituée lors de la délithiation, correspondant à une efficacité coulombique de ~92%. Les points marqués A, B, C et D sont les électrodes analysées par XPS et AES. Les conditions de relaxation et de rinçage sont celles décrites dans le paragraphe II-2-1-2.

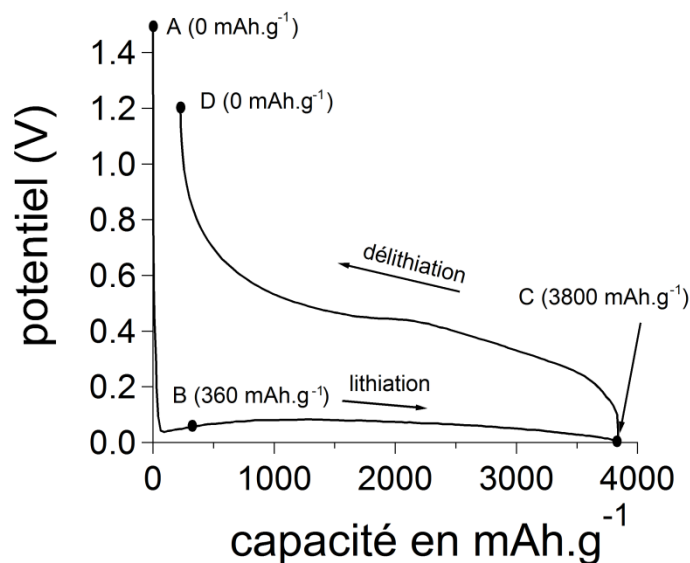


Figure III-1. Premier cycle de lithiation / délithiation pour une pile bouton constituée d'une électrode de silicium nanométrique face à une contre électrode en Li métal cyclée entre 0,005 V et 1,2 V à un régime de C/20. Les électrodes analysées par AES et XPS sont indiquées par des points noirs ; la capacité lithiée correspondante est également reportée.

²⁶⁸ Kasavajjula, U. ; Wang, C. ; Appleby, A. J. *J. Power Sources* **2007**, 163, 1003-1039

²⁶⁹ Zhang, W. -J. *J. Power Sources* **2011**, 196, 13-24

²⁷⁰ *Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase*, Balbuena, P. B. ; Wang, Y. Eds, Imperial College Press: London, U.K., **2004**

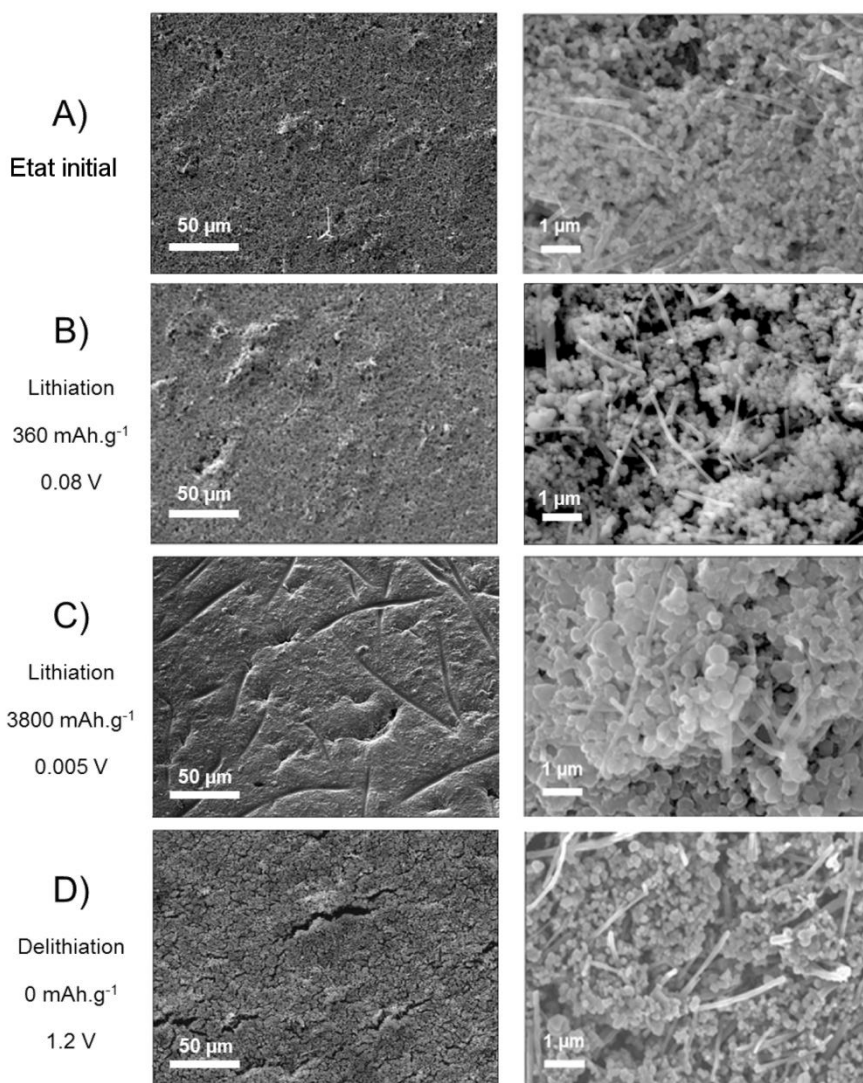


Figure III-2. Images par MEB (échelles de 50 et 1 µm) des électrodes de silicium : A) état initial, B) après une lithiation à 0,08 V, C) après une lithiation à 0,005 V et D) après une délithiation jusqu'à 1,2 V.

La Figure III-2 représente les changements morphologiques subis par l'électrode au cours du premier cycle électrochimique. Les images ont été obtenues grâce au scintillateur du spectromètre Auger. L'observation de l'électrode initiale montre que les particules de silicium sont nanométriques d'un diamètre proche de 200 nm. Comme pour le silicium micrométrique, la mise en œuvre de l'électrode ne semble pas avoir modifié la morphologie du matériau actif (paragraphe II-2-2-1). Les fibres de carbone sont identiques à celles utilisées dans les électrodes de silicium micrométrique. Après une capacité lithiée de 360 mAh.g⁻¹ (électrode B), il n'y a pas de changement apparent. Mais, à la fin de la lithiation, il est clair que l'insertion du lithium a provoqué une expansion volumique très importante des particules (électrode C, image avec l'échelle de 1 µm). De façon surprenante, le diamètre des particules

semble proche de 500 nm, ce qui correspond à un volume initial multiplié par 15, quatre fois la valeur attendue²⁷¹. Cette augmentation de volume peut s'expliquer par (i) la formation d'une SEI très épaisse et / ou (ii) une sorte de frittage électrochimique entre des particules voisines, un phénomène déjà observé par MET²⁷². Des empreintes de fibres sont clairement visibles à la surface de l'électrode (image avec l'échelle de 50 μm). On peut supposer qu'elles ont été laissées par le séparateur qui a été pressé à la surface de l'électrode lors de l'insertion du lithium : la lithiation du silicium conduit à une augmentation du volume des particules mais aussi de l'épaisseur de l'électrode. Lors de la délithiation, la désinsertion du lithium provoque la formation de fractures à la surface de l'électrode (électrode D, image avec l'échelle de 50 μm) mais les particules semblent retrouver leur morphologie initiale (image avec l'échelle de 1 μm). Les empreintes de fibres ne sont quant à elles plus visibles : la délithiation s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur de l'électrode.

Contrairement au silicium micrométrique, le silicium nanométrique ne semble pas se pulvériser lors de la lithiation / délithiation. Ces résultats, en accord avec de nombreuses études publiées dans la littérature^{273,274}, expliquent la capacité importante restituée lors de la délithiation, très supérieure à celle obtenue pour les électrodes de silicium micrométrique.

III-1-2. Etude croisée XPS-AES

III-1-2-1. Résultats des analyses

➤ **Analyses XPS**

Les analyses ont été réalisées avec un spectromètre de marque OMicron® de type MXPS. La source de photons est de type Al K α monochromatique ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$). Les dimensions de la zone analysée sont 300 x 300 μm^2 . Tous les spectres ont été calibrés sur celui du carbone de contamination à 285 eV. Comme le spectromètre Auger, le spectromètre à photoélectrons est équipé d'un système étanche permettant de réaliser des transferts à l'abri de l'air entre la boîte à gants et la chambre d'analyse.

La Figure III-3 représente les spectres XPS (Si 2p, C 1s, O 1s et Li 1s) obtenus à la surface des quatre électrodes A, B, C et D.

²⁷¹ Beaulieu, L. Y. ; Hatchard, T. D. ; Bonakdarpour, A. ; Fleischauer, M. D. ; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1457-A1464

²⁷² Gu, M. ; Li, Y. ; Li, X. ; Hu, S. ; Zhang, X. ; Xu, W. ; Thevuthasan, S. ; Baer, D. R. ; Zhang, J. -G. ; Liu, J. ; Wang, C. *ACS Nano* **2012**, *6*, 8439-8447

²⁷³ Szczech, J. R. ; Jin, S. *Energy Environ. Science* **2011**, *4*, 56-72

²⁷⁴ Wu, H. ; Cui, Y. *Nano Today* **2012**, *7*, 414-429

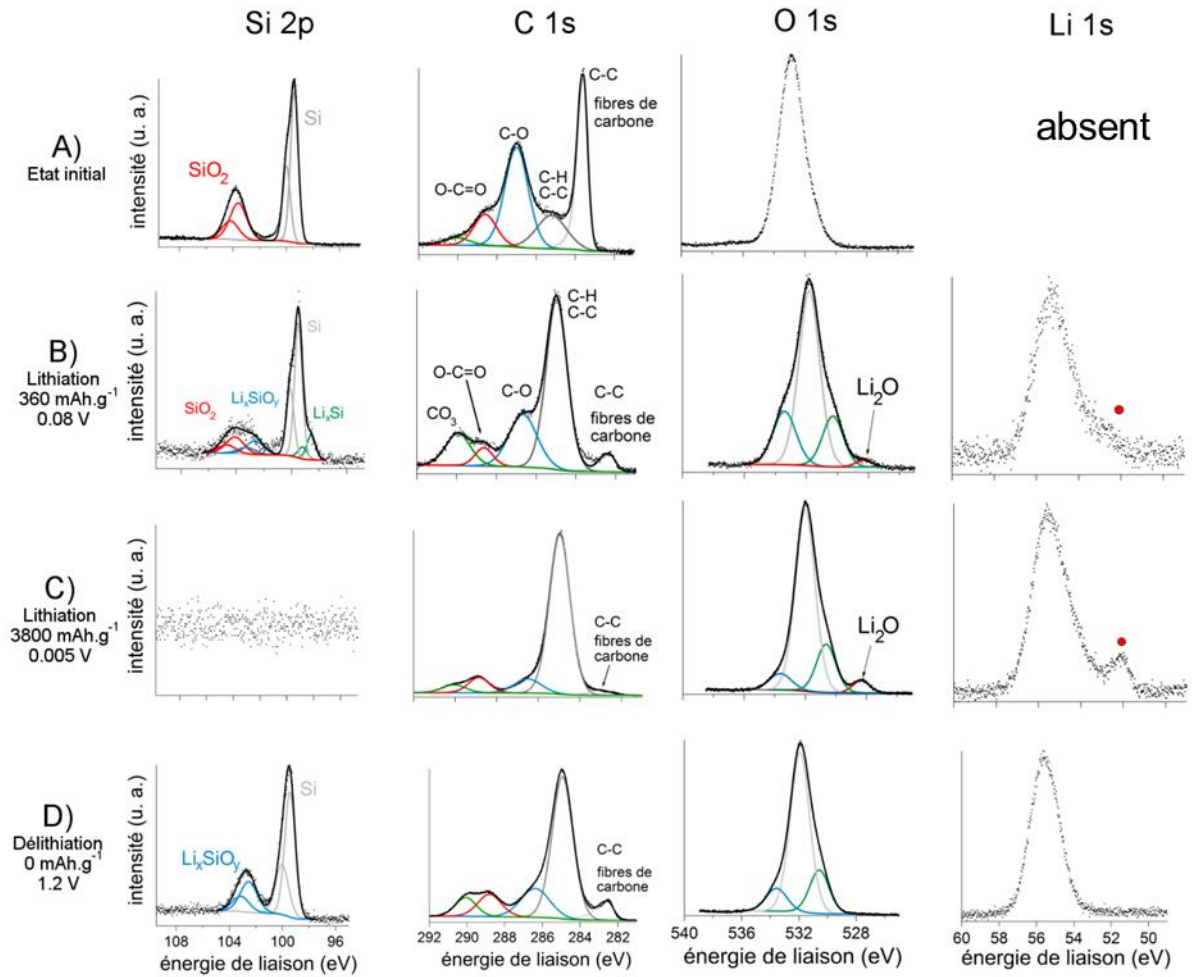


Figure III-3. Spectres XPS Si 2p, C 1s, O 1s et Li 1s obtenus à la surface des électrodes : A) état initial, B) après une lithiation de 360 mAh.g⁻¹, C) après une lithiation de 3800 mAh.g⁻¹ et D) après un cycle électrochimique complet.

➤ Analyses AES

Les analyses ont été réalisées à 5 kV / 5 nA sur une zone de 100 x 100 μm² à la surface des électrodes.

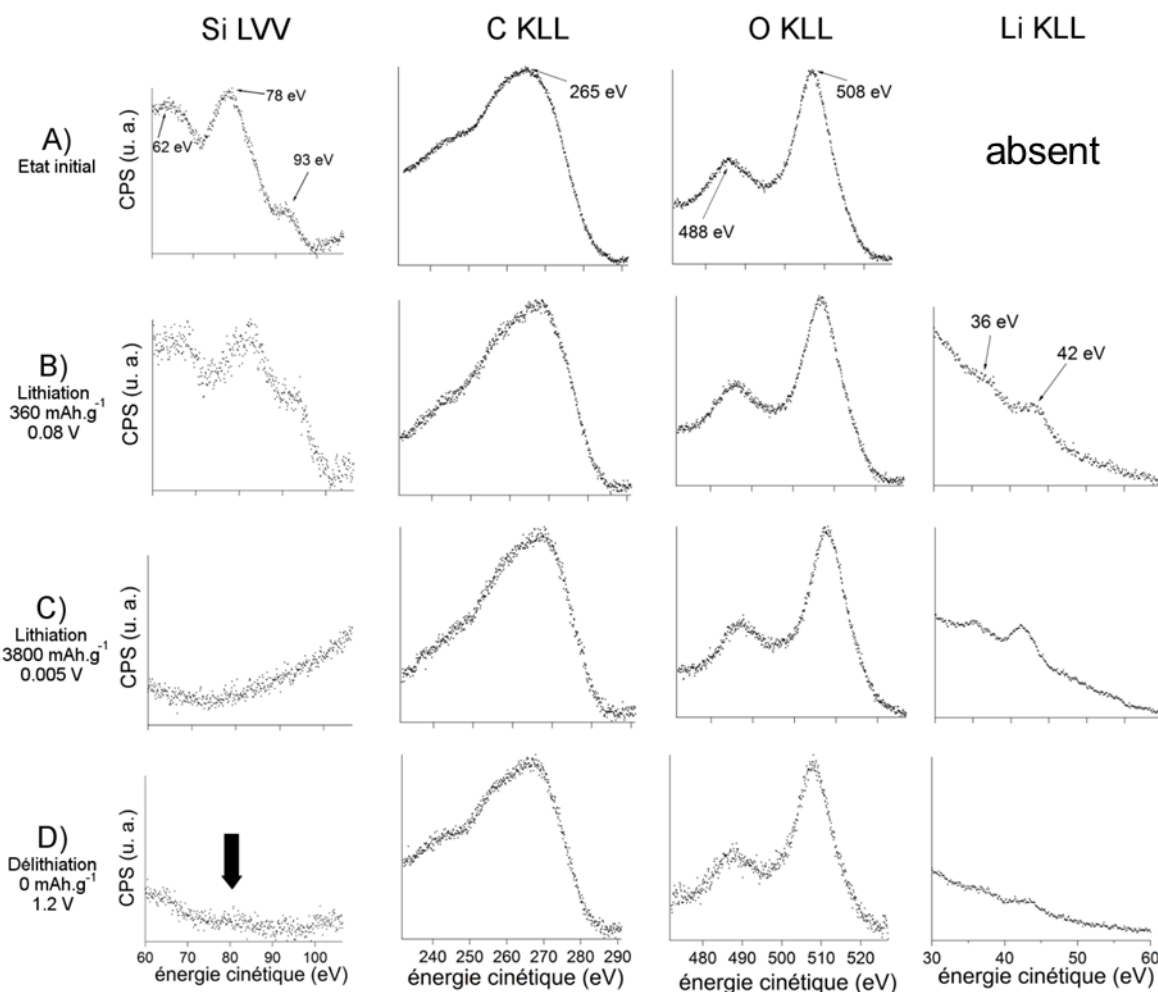


Figure III-4. Spectres Auger associés aux transitions Si LVV, C KLL, O KLL et Li KLL obtenus à la surface des électrodes : A) état initial, B) après une lithiation de 360 mAh.g^{-1} , C) après une lithiation de 3800 mAh.g^{-1} et D) après un cycle électrochimique complet.

III-1-2-2. Electrode A - état initial

Les Figures III-3-A) et III-4-A) montrent les spectres correspondant respectivement aux pics de cœur Si 2p, C 1s, O 1s et aux transitions Auger Si LVV, C KLL et O KLL à la surface de l'électrode A, à l'état initial, avant contact avec l'électrolyte. Les éléments Si, C et O sont identifiés avec les deux techniques de caractérisation. Les analyses XPS présentées sont en bon accord avec les résultats obtenus par Philippe *et al*²⁷⁵. Pour le silicium, le spectre est constitué d'un premier pic à $\sim 99,5 \text{ eV}$ (en gris) attribué à Si^0 . Ce pic est en réalité composé de deux raies $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ en raison de l'interaction spin-orbite. Un deuxième pic est observé à $\sim 103,8 \text{ eV}$ (en rouge) associé à une couche d'oxyde SiO_2 . Le spectre C 1s montre plusieurs

²⁷⁵ Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Allouche, J. ; Lindgren, F. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *Chem. Mater.* **2012**, 24, 1107-1115

composantes. Le pic étroit à $\sim 283,8$ eV correspond aux liaisons C-C des fibres de carbone. Les deux pics à ~ 287 et $\sim 288,5$ eV (respectivement en bleu et rouge sur le spectre) peuvent être attribués à des environnements de type C-O et O=C-O correspondant aux atomes de carbone dans la CMC. Enfin, la composante à 285 eV est associée à la présence de carbone de contamination. Le spectre O 1s est constitué d'un pic principal à 532,5 eV caractéristique des environnements chimiques de l'oxygène dans la CMC et dans l'oxyde natif SiO₂.

A notre connaissance, il n'existe pas d'analyse Auger d'électrodes de silicium nanométrique publiée dans la littérature. Pour rappel, la caractérisation Auger de films minces SiO₂ / Si (Figure II-4) a permis de déterminer les énergies cinétiques associées à la transition Si LVV dans SiO₂, ~ 62 et ~ 78 eV, et dans Si⁰, ~ 93 eV. Le spectre Auger obtenu sur l'électrode avant cyclage (Figure III-4) montre la présence de ces trois pics. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats XPS : l'électrode contient des particules de silicium couvertes d'une couche d'oxyde. Pour les spectres C et O, la résolution des spectres est plus délicate. Deux groupes^{276,277} rapportent un pic principal pour C KLL à ~ 269 eV obtenu sur des échantillons de graphite. Zhu et Cao²⁷⁸ ont observé un pic principal à 502,1 eV pour O KLL dans un environnement de SiO₂. Comme rapporté précédemment²⁷⁹, la résolution des spectres Auger pour O et C reste néanmoins particulièrement délicate.

L'information sur l'environnement chimique des éléments obtenue grâce aux analyses XPS semble plus abondante et plus facilement interprétable que celle issue des spectres Auger. Cependant, les analyses AES et XPS conduisent à des conclusions similaires : (i) Si, C et O sont détectés à la surface de l'électrode et (ii) les particules de silicium sont couvertes d'une couche de SiO₂. Comme Si⁰ est détecté dans les deux cas, une épaisseur maximale de cette couche peut être calculée en utilisant encore le logiciel de simulation QUASES®. Dans SiO₂, les Libres Parcours Moyens (LPM) d'électrons avec une énergie cinétique de 1386 eV (photo électron de Si 2p) et 100 eV (électron Auger de Si LVV) sont respectivement 38 et 8 Å conduisant à une épaisseur maximale de 2,4 nm.

²⁷⁶ Lascovich, J. C. ; Giorgi, R. ; Scaglione, S. *Appl. Surf. Sci.* **1991**, 47, 17-21

²⁷⁷ Rey, S. ; Le Normand, F. *Thin Solid Films* **2011**, 519, 4426-4428

²⁷⁸ Zhu, Y. ; Cao, L. *Appl. Surf. Sci.* **1998**, 133, 213-220

²⁷⁹ *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Briggs, D. ; Grant, J. T. IM Publications **2004**

III-1-2-3. Electrode B - capacité lithiée 360 mAh.g^{-1} / potentiel 0,08 V

Les Figures III-3-B) et III-4-B) montrent les spectres correspondant respectivement aux pics de cœur Si 2p, C 1s, O 1s, Li 1s et aux transitions Auger Si LVV, C KLL, O KLL et Li KLL à la surface de l'électrode B, après une capacité lithiée de 360 mAh.g^{-1} et un potentiel égal à 0,08 V. Les éléments Si, C, O, Li, F et P sont détectés avec les deux techniques. La Figure III-5 représente les spectres XPS et AES correspondant au fluor et au phosphore. La présence des éléments C, O, Li, F et P s'explique par la réduction de l'électrolyte et la formation de la SEI à la surface de l'électrode²⁸⁰.

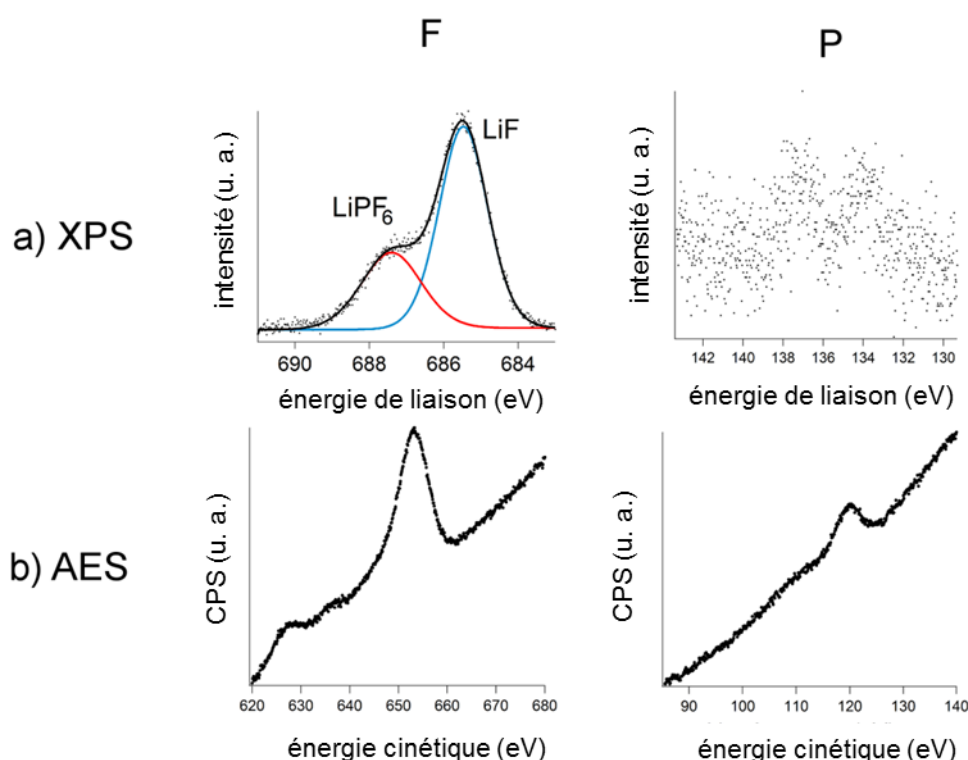


Figure III-5. Spectres a) XPS et b) AES correspondant aux éléments F et P obtenus à la surface de l'électrode B, après une capacité lithiée de 360 mAh.g^{-1} .

Le signal C 1s des fibres de carbone est détecté mais l'intensité relative de cette composante est bien plus faible que celle obtenue sur l'électrode initiale. Ces résultats confirment la formation d'une nouvelle couche à la surface de l'électrode. De nouveaux environnements pour le carbone sont observés, en particulier CO_3 à $\sim 290 \text{ eV}$ qui peut être attribué à de nouvelles espèces de type Li_2CO_3 et / ou lithium alkyl carbonates, effectivement reportées

²⁸⁰ *Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase*, Balbuena, P. B. ; Wang, Y. Eds, Imperial College Press: London, U.K., 2004

dans la composition de la SEI qui se forme à la surface du graphite²⁸⁰. Un pic principal pour O 1s est observé à ~532 eV, en accord avec la présence de carbonates et d'espèces organiques²⁸¹. Un pic est également détecté à 528 eV ; ce pic peut être associé à Li₂O^{282,283}. Le pic à ~52 eV marqué par un point rouge sur le spectre Li 1s pourrait également correspondre à la présence de Li₂O. Cependant, comme les énergies de liaisons rapportées dans la littérature pour Li₂O varient entre 53 et 55 eV^{281,284,285,286}, l'attribution de ce pic sera discutée dans le paragraphe III-1-2-6. Par ailleurs, le spectre F 1s est constitué de deux composantes qui peuvent correspondre (i) au sel LiPF₆ à ~687,5 eV (en rouge sur la Figure III-5) qui n'a pas été retiré à l'issue de l'étape de rinçage de l'électrode et (ii) à LiF à 685,5 eV (en bleu) qui provient de la réduction de l'anion PF₆⁻. Le spectre Si 2p montre quatre pics. Une première contribution, observée à 98,5 eV, peut être attribuée à Li_xSi^{282,287}. La détection de cette phase indique que la lithiation a déjà commencé après une capacité lithiée de 360 mAh.g⁻¹, en bon accord avec les résultats AES décrits dans le chapitre précédent (II-2-2-2). Un second pic à ~99,5 eV est observé : il y a du silicium qui n'a pas encore réagi à la surface de l'électrode. Deux formes oxydées du silicium sont également détectées à ~104 eV et ~102,5 eV. Elles sont attribuées ici à la couche de SiO₂ présente à l'état initial et à une nouvelle phase Li_xSiO_y déjà observée sur des électrodes de silicium^{282,288,289,290}. La composition et la formation de cette phase seront discutées dans le paragraphe III-1-2-6.

Comparé à celui obtenu sur l'électrode initiale, le spectre Si LVV a changé avec une diminution du signal associé à SiO₂ à ~78 eV et une augmentation du pic à 93 eV correspondant à Si⁰ et à Li_xSi, en accord avec les résultats XPS. Deux pics sont détectés pour Li KLL à 36 et 42 eV associés à la présence de lithium dans un état oxydé²⁹¹. Ils peuvent être associés aux produits de la SEI contenant du lithium comme Li₂CO₃ et / ou ROCO₂Li. Les spectres C KLL et O KLL sont très proches de ceux obtenus sur l'électrode initiale. F et P

²⁸¹ Younesi, R. ; Hahlin, M. ; Edström, K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 1333-1341

²⁸² Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Allouche, J. ; Lindgren, F. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *Chem. Mater.* **2012**, 24, 1107-1115

²⁸³ Kanamura, K. ; Takezawa, H. ; Shiraishi, S. ; Takehara, Z. -i. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1900-1906

²⁸⁴ Tanaka, S. ; Taniguchi, M. ; Tanigawa, H. *J. Nucl. Mater.* **2000**, 283-287, 1405-1408

²⁸⁵ Schroder, K. W. ; Celio, H. ; Webb, L. J. ; Stevenson, K. J. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 19737-19747

²⁸⁶ Martin, L. ; Martinez, H. ; Poinot, D. ; Pecquenard, B. ; Le Cras, F. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 4421-4430

²⁸⁷ Arreaga-Salas, D. E. ; Sra, A. K. ; Roodenko, K. ; Chabal, Y. J. ; Hinkle, C. L. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 13403-13412

²⁸⁸ Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 394-404

²⁸⁹ Xun, S. ; Song, X. ; Wang, L. ; Grass, M. E. ; Liu, Z. ; Battaglia, V. S. ; Liu, G. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, A1260-A1266

²⁹⁰ Nie, M. ; Abraham, D. P. ; Chen, Y. ; Bose, A. ; Lucht, B. L. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 13403-13412

²⁹¹ Wu, M. ; Wen, Z. ; Liu, Y. ; Wang, X. ; Huang, L. *J. Power Sources* **2011**, 196, 8091-8097

sont détectés également (Figure III-5) et peuvent être reliés à la présence de LiF et LiPF₆. Pour essayer de résoudre les spectres Auger et identifier différentes composantes en particulier pour C KLL, O KLL et F KLL, plusieurs composés références ont été analysés notamment LiF et Li₂CO₃. Malheureusement, malgré de nombreux essais en utilisant le neutraliseur à ions Ar⁺ ($E_{Ar^+} \sim 70 \text{ eV}$) ou bien en mélangeant les produits avec un carbone divisé, nous n'avons pas pu obtenir de résultats Auger exploitables. Le caractère isolant des matériaux gêne très probablement les analyses. Par ailleurs, l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon peut avoir des effets importants sur la matière empêchant une étude pertinente²⁹². Parmi les effets possibles, citons l'adsorption ou la désorption d'espèces et la ségrégation des éléments. Nous avons diminué la tension et l'intensité du faisceau, agrandi la zone d'analyse mais les résultats n'ont pour l'instant pas été concluants.

III-1-2-4. Electrode C - capacité lithiée 3800 mAh.g⁻¹ / potentiel 0,005 V

Les Figures III-3-C) et III-4-C) montrent les spectres correspondant respectivement aux pics de cœur Si 2p, C 1s, O 1s, Li 1s et aux transitions Auger Si LVV, C KLL, O KLL et Li KLL à la surface de l'électrode C, après une capacité lithiée de 3800 mAh.g⁻¹ et un potentiel égal à 0,005 V. Le silicium n'est pas détecté ni par XPS, ni par AES indiquant que l'épaisseur de la couche de SEI augmente avec la lithiation. Ce résultat est confirmé par la diminution du signal associé aux fibres de carbone en comparaison avec l'électrode B. Seules de légères variations sont observées sur les spectres C 1s, O 1s et Li 1s suggérant que la composition de la SEI est plutôt stable au cours de la lithiation. Cependant, une augmentation des pics, potentiellement associés à Li₂O sur les spectres O 1s à ~528 eV et Li 1s à ~52 eV, est clairement visible.

Les spectres Auger sont proches de ceux obtenus pour l'électrode B. D'après les images par MEB (Figure III-2), le volume et la surface du matériau actif subissent des variations importantes au cours de la lithiation ; au contraire, les fibres de carbone sont supposées être plutôt stables. Cela pourrait engendrer des différences concernant le comportement de la SEI à la surface de ces matériaux. En utilisant la résolution spatiale du spectromètre Auger, des analyses AES ont été réalisées sur une fibre de carbone et une particule de Li-Si. La Figure III-6 représente les spectres Auger associés à Li KLL à la surface d'une particule de Li-Si et d'une fibre de carbone. Les spectres sont identiques.

²⁹² Chapitre 9 par Baer, D. R. ; Gaspar, D. J. ; Engelhard, M. H. ; Scott Lea, A. dans *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Briggs, D. ; Grant, J. T. IM Publications **2004**

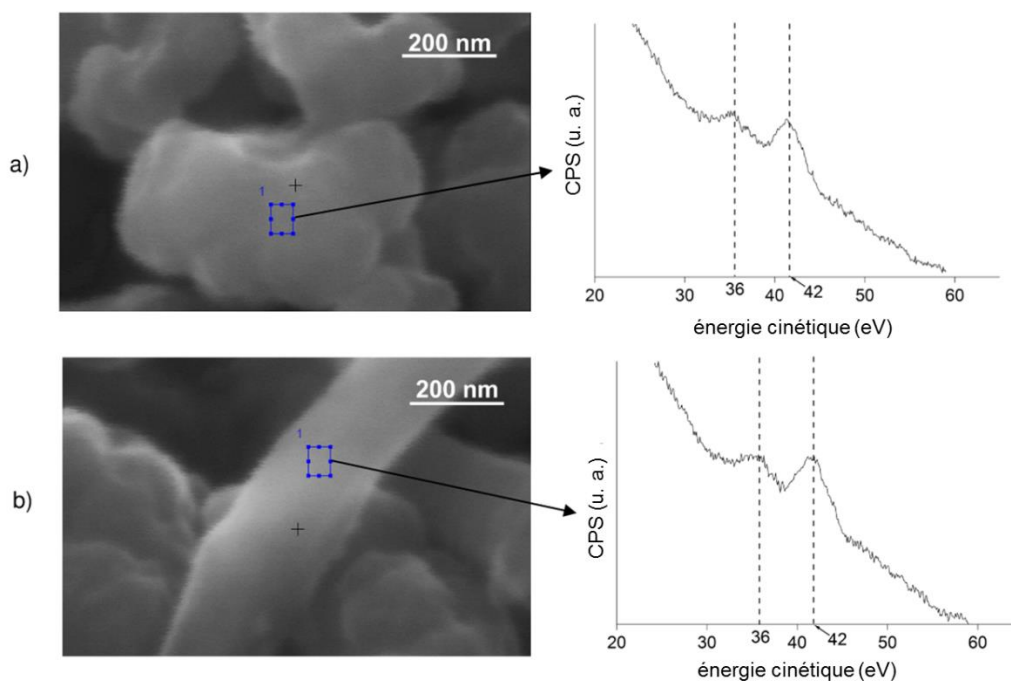


Figure III-6. Images par MEB et spectres Auger de Li KLL à la surface de l'électrode C, après une capacité lithiée de 3800 mAh.g^{-1} et un potentiel égal à $0,005 \text{ V}$ pour a) une particule de Li-Si et b) une fibre de carbone.

La zone analysée est représentée par un carré bleu.

Par ailleurs, plusieurs particules de la surface de l'électrode C ont été analysées en combinant AES et abrasion en suivant la procédure décrite dans le paragraphe II-2-2. La Figure III-7 représente l'évolution avec le temps d'abrasion des compositions Li-Si obtenues pour trois particules. Ces compositions ont été calculées en utilisant $R_{Li}^{Li_{15}Si_4}$. Après avoir retiré la SEI, ce qui correspond à un temps d'abrasion de 2 min environ, la composition de l'alliage est de 3,75 à l'intérieur de toutes les particules analysées, en bon accord avec une lithiation complète.

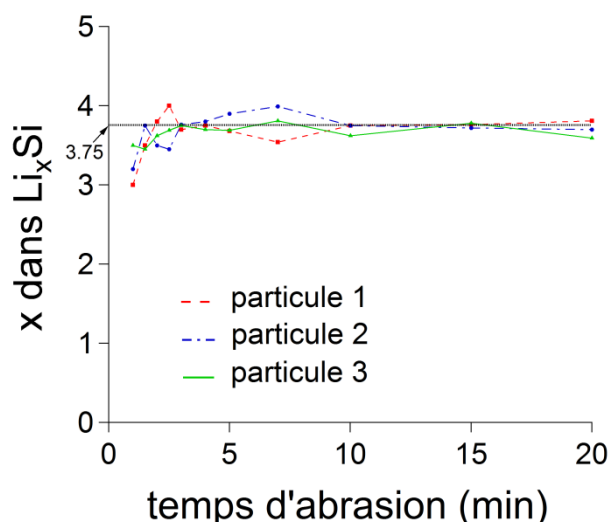


Figure III-7. Evolution des compositions Li-Si en fonction du temps d'abrasion pour trois particules situées à la surface de l'électrode C.

III-1-2-5. Electrode D – capacité lithiée 0 mAh.g⁻¹ / potentiel 1,2 V

Les Figures III-3-D) et III-4-D) montrent les spectres correspondant respectivement aux pics de cœur Si 2p, C 1s, O 1s, Li 1s et aux transitions Auger Si LVV, C KLL, O KLL et Li KLL à la surface de l'électrode D, après un cycle électrochimique complet et un potentiel égal à 1,2 V. Un signal est observé pour le silicium sur le spectre Si 2p indiquant que l'épaisseur de la SEI a diminué comparée à l'électrode C. Ce résultat est confirmé par l'augmentation du signal associé aux fibres de carbone sur le spectre C 1s. Les autres composantes du spectre C 1s sont les mêmes que pour les électrodes B et C : CO₃, O=C-O, C-O, C-C et C-H. Le pic principal à ~532 eV correspondant à des carbonates et des espèces organiques est observé sur le spectre O 1s. Aucun pic associé à Li₂O n'est détecté ni sur le spectre Li 1s ni sur le spectre O 1s. L'analyse du spectre Si 2p révèle la présence de deux composantes : (i) un pic correspondant à Si⁰ à ~99,5 eV et (ii) un pic à 102,5 eV associé à la phase Li_xSiO_y, déjà observée sur l'électrode B. Notons que (i) SiO₂ n'est pas du tout détecté et (ii) il n'y a pas de pic à ~98,5 eV indiquant qu'à la fin de la délithiation, il n'y a pas de lithium allié à du silicium dans les particules situées à la surface de l'électrode. Concernant les analyses Auger, un pic de faible intensité est observé à ~80 eV (flèche noire sur la Figure III-4-D)) indiquant qu'un oxyde de silicium est détecté. Cela confirme la diminution de l'épaisseur de la SEI, en accord avec les résultats XPS. Les spectres C KLL, O KLL et Li KLL sont très proches de ceux obtenus pour les électrodes B et C. De la même façon que pour l'électrode C, des analyses Auger ont été réalisées à la surface d'une fibre de carbone et d'une particule de silicium. La Figure III-8 représente les spectres Li KLL obtenus.

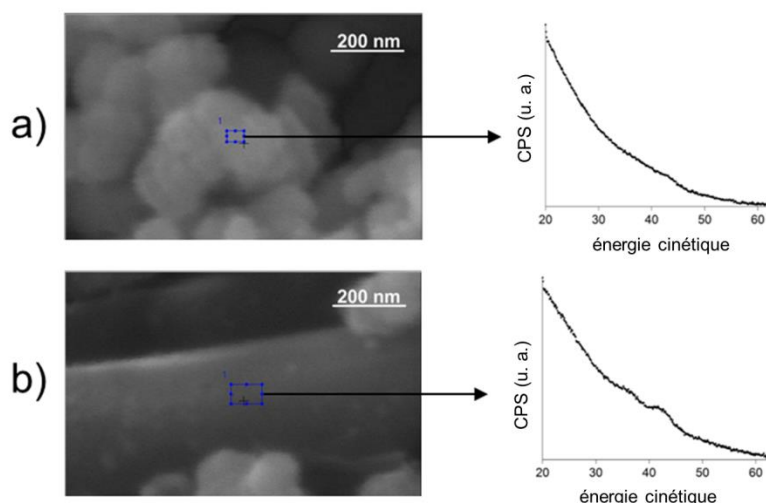


Figure III-8. Images par MEB et spectres Auger de Li KLL à la surface de l'électrode D, après un cycle électrochimique complet et un potentiel égal à 1,2 V pour a) une particule de Si et b) une fibre de carbone. La zone analysée est représentée par le carré bleu.

Les spectres obtenus sont différents : l'intensité du signal associé au lithium est bien plus importante à la surface de la fibre de carbone. Des cartographies élémentaires AES pour le lithium et le silicium ont également été réalisées à la surface de l'électrode (Figure III-9). La cartographie pour le lithium confirme que Li est plus abondant à la surface des fibres de carbone.

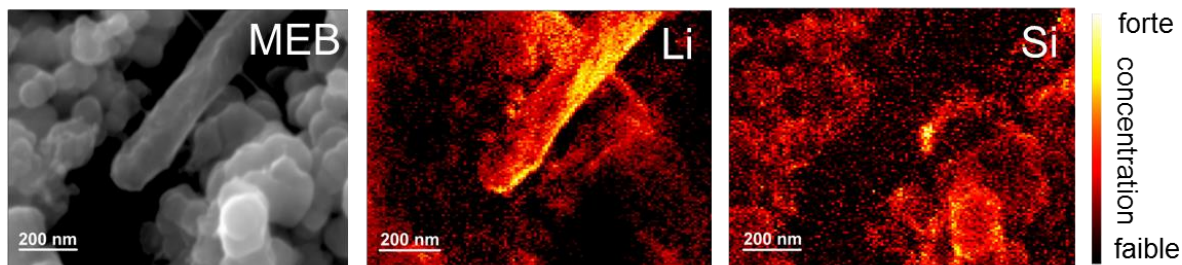


Figure III-9. Images par MEB et cartographies élémentaires pour le lithium et le silicium à la surface de l'électrode D, après un cycle électrochimique complet.

Par ailleurs, plusieurs particules ont été analysées par AES et abrasion. Les résultats obtenus sont en accord avec les spectres XPS : à l'intérieur de toutes les particules de silicium observées (environ 10), le lithium n'a pas été détecté.

III-1-2-6. Discussion

➤ Composition et dynamique de la SEI

	Si	C	O	Na	Li	F	P	Épaisseur de la SEI (XPS)	Épaisseur de la SEI (AES)
Electrode A	27%	38%	27%	8%	Absent	Absent	Absent	Absente	Absente
Electrode B	5%	37%	21%	Non détecté	32%	4%	1%	<12 nm	<2,4 nm
Electrode C	Non détecté	49%	16%	Non détecté	30%	4%	1%	>12 nm	>2,4 nm
Electrode D	3%	39%	20%	Non détecté	31%	5%	2%	<12 nm	<2,4 nm

Tableau III-1. Composition élémentaire obtenue à la surface des électrodes à partir des résultats XPS. Les épaisseurs de SEI issues des spectres XPS et Auger sont également indiquées.

Après une capacité lithiée de 360 mAh.g⁻¹ (électrode B), la diminution des signaux XPS et AES associés à Si⁰ et aux fibres de carbone indique la formation d'une nouvelle couche à la surface de l'électrode. Cette couche est constituée de Li, P, C, O et F et peut être identifiée à la SEI issue de la réduction de l'électrolyte. Les énergies de liaison obtenues sur les spectres XPS sont en accord avec la présence d'espèces telles que des carbonates de lithium ou du fluorure de lithium déjà observées sur des électrodes de silicium et de graphite^{293,294,295,296}. Le Tableau III-1 montre la composition élémentaire de la surface des électrodes issue des analyses XPS. Une épaisseur minimale ou maximale de la SEI est également indiquée pour chaque électrode. Le calcul, détaillé plusieurs fois précédemment, est simplement basé sur la détection ou non du silicium. Les résultats indiquent que (i) la composition et (ii) l'épaisseur de la SEI dépendent de l'état de charge de l'électrode. L'épaisseur de SEI varie ainsi de moins de 3 nm à l'état délithié à plus de 12 nm lorsque l'électrode est complètement lithiée. Cette dynamique de la SEI n'est pas spécifique aux électrodes de silicium et a déjà été observée pour des électrodes de graphite ou d'AlSb^{297,298} comme cela est détaillé dans le paragraphe I-3-3.

²⁹³ Pereira-Nabais, C. ; Swiatowska, J. ; Chagnes, A. ; Ozanam, F. ; Gohier, A. ; Tran-Van, P. ; Cojocar, C. – S. ; Cassir, M. ; Marcus, P. *Appl. Surf. Science* **2013**, 266, 5-16

²⁹⁴ Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Allouche, J. ; Lindgren, F. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *Chem. Mater.* **2012**, 24, 1107-1115

²⁹⁵ Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 394-404

²⁹⁶ *Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase*, Balbuena, P. B. ; Wang, Y. Eds, Imperial College Press: London, U.K., **2004**

²⁹⁷ Dedryvère, R. ; Martinez, H. ; Leroy, S. ; Lemordant, D. ; Bonhomme, F. ; Biensan, P. ; Gonbeau, D. *J. Power Sources* **2007**, 174, 462-468

²⁹⁸ Bryngelsson, H. ; Stjern Dahl, M. ; Gustafsson, T. ; Edström, K. *J. Power Sources* **2007**, 174, 970-975

Des analyses complémentaires sont nécessaires pour interpréter de façon plus approfondie les spectres Auger et mieux comprendre l'interaction faisceau d'électrons / SEI. Néanmoins, les résultats obtenus par AES sont en accord avec les spectres XPS et comme illustré par les Figures III-8 et III-9, il semblerait que la spectroscopie Auger permette d'étudier le comportement de la SEI en fonction de sa localisation à la surface de l'électrode. D'après les résultats obtenus pour les spectres Li KLL sur l'électrode D, ce comportement concernant l'épaisseur et / ou la composition dépendrait du matériau sur lequel la SEI se forme. Nous pensons que ces résultats sont directement liés aux différences de dynamique de surface entre le matériau actif et l'additif conducteur.

➤ Comportement des oxydes de silicium

Avant cyclage (Figure III-3-A)), les particules de silicium sont couvertes d'une couche d'oxyde natif caractérisé par une énergie de liaison à $\sim 103,8$ eV. Cette énergie correspond à de la silice SiO_2 ²⁹⁹. Le spectre Si 2p obtenu à la surface de l'électrode B montre une diminution de ce signal et révèle un nouveau pic à 102,5 eV. La formation d'une nouvelle phase a déjà été observée lors du cyclage et associée à l'apparition de Li_xSiO_y issu de la réduction électrochimique de SiO_2 ^{300,301,302,303}. Nous n'avons pas été en mesure de déterminer la composition exacte de la phase Li_xSiO_y : d'après la littérature, un signal à $\sim 102,5$ eV peut être associé à différents produits notamment Li_4SiO_4 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ou bien des sous-oxydes de silicium^{300,301,302,303}. Par conséquent, cette phase sera désignée par la formule générale Li_xSiO_y dans la suite de la discussion. Parallèlement à la formation de Li_xSiO_y , deux signaux qui peuvent être attribués à la présence de Li_2O apparaissent (Figure III-3-B)) : (i) un pic à ~ 528 eV sur le spectre O 1s et (ii) un pic à ~ 52 eV sur le spectre Li 1s. Le pic à 528 eV a été plusieurs fois clairement reporté et associé à Li_2O ^{300,304,305,306}. Comme les énergies de liaison correspondant à Li_2O pour Li 1s varient dans la littérature entre 53 et 55 eV^{304,305,306,307,308}, il était plus difficile d'attribuer le pic que nous obtenons à 52 eV. Cependant, premièrement, ce

²⁹⁹ Bensch, W. ; Helmer, O. ; Muhler, M. ; Ebert, H. ; Knecht, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 3326-3330

³⁰⁰ Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Allouche, J. ; Lindgren, F. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *Chem. Mater.* **2012**, 24, 1107-1115

³⁰¹ Guo, B. ; Shu, J. ; Wang, Z. ; Yang, H. ; Shi, L. ; Liu, Y. ; Chen, L. *Electrochem. Comm.* **2008**, 10, 1876-1878

³⁰² Sun, Q. ; Zhang, B. ; Fu, Z. -W. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254, 3774-3779

³⁰³ Xun, S. ; Song, X. ; Wang, L. ; Grass, M. E. ; Liu, Z. ; Battaglia, V. S. ; Liu, G. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, A1260-A1266

³⁰⁴ Kanamura, K. ; Takezawa, H. ; Shiraishi, S. ; Takehara, Z. -i. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1900-1906

³⁰⁵ Tanaka, S. ; Taniguchi, M. ; Tanigawa, H. *J. Nucl. Mater.* **2000**, 283-287, 1405-1408

³⁰⁶ Edström, K. ; Herstedt, M. ; Abraham, D. P. *J. Power Sources* **2006**, 153, 380-384

³⁰⁷ Schroder, K. W. ; Celio, H. ; Webb, L. J. ; Stevenson, K. J. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 19737-19747

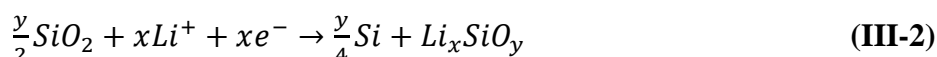
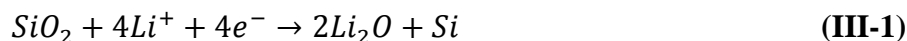
³⁰⁸ Martin, L. ; Martinez, H. ; Poinot, D. ; Pecquenard, B. ; Le Cras, F. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 4421-4430

pic ne peut pas être relié à la présence de la phase Li_xSi . En effet, les résultats XPS de la surface de l'électrode C, après une lithiation complète, montrent clairement un pic à 52 eV sur le spectre Li 1s et aucun signal n'est détecté pour Si 2p alors que le facteur de sensibilité relatif à Li est très inférieur à celui associé à Si, les valeurs étant respectivement 0,0568 et 0,817. Deuxièmement, comme le régime de cyclage, C/20, est lent, il est peu probable que du lithium métal se soit déposé à la surface de l'électrode pendant la lithiation. Enfin, le Tableau III-2 montre les quantités d'oxygène et de lithium calculées à partir des pics respectivement à 528 eV et 52 eV. $\text{Li}_{52 \text{ eV}}$ est égal à environ deux fois la quantité de $\text{O}_{128 \text{ eV}}$, en bon accord avec la composition de Li_2O .

	O dans Li_2O	Li dans Li_2O
Electrode A	Absent	Absent
Electrode B	1%	1,5%
Electrode C	1,5%	2,5%
Electrode D	Non détecté	Non détecté

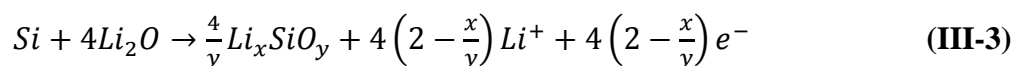
Tableau III-2. Quantités d'oxygène et de lithium obtenues grâce aux pics à respectivement 528 eV et 52 eV des analyses XPS.

D'après ces résultats, il semble qu'au cours de la première lithiation SiO_2 soit réduit en Si et Li_xSiO_y selon les réactions suivantes :



L'augmentation des signaux associés à Li_2O sur les spectres Li 1s et O 1s entre les électrodes B et C indiquent que la réduction de SiO_2 se poursuit lors de la lithiation.

Les analyses XPS à la fin de la délithiation obtenues à la surface de l'électrode D révèlent la présence de Li_xSiO_y alors que Li_2O n'est détecté ni sur le spectre Li 1s, ni sur le spectre O 1s. A partir de ces observations, la réaction suivante peut être proposée :



Par ailleurs, contrairement à ce qui a été rapporté dans la littérature jusqu'à présent,^{309,310} SiO_2

³⁰⁹ Guo, B. ; Shu, J. ; Wang, Z. ; Yang, H. ; Shi, L. ; Liu, Y. ; Chen, L. *Electrochem. Comm.* **2008**, *10*, 1876-1878

³¹⁰ Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Allouche, J. ; Lindgren, F. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1107-1115

n'est plus observé après un cycle indiquant que dans le cas du système électrochimique étudié ici, les réactions (III-1) et (III-2) sont irréversibles. Philippe *et al*³¹⁰ ont constaté la présence de SiO₂ à la surface des particules même après un cycle électrochimique complet. Selon les auteurs, en réagissant avec le sel de l'électrolyte LiPF₆, SiO₂ évolue en une phase fluorée SiO_wF_z³¹¹. La formation de cette phase à l'extrême surface des particules détériorerait l'interaction entre le silicium et la CMC. Ce phénomène accélérerait la dégradation des performances électrochimiques de l'électrode. Le comportement des oxydes au cours du cyclage pour notre système sera étudié dans le paragraphe III-3-4.

Grâce à cette étude croisée XPS / AES, plusieurs phénomènes survenant lors du premier cycle électrochimique d'électrodes de silicium nanométrique ont été étudiés. Principalement en utilisant les résultats XPS, la composition de la SEI a été analysée. En accord avec les résultats rapportés dans la littérature, cette composition est proche de celle trouvée sur les électrodes de graphite lorsqu'elles sont cyclées dans un électrolyte similaire. Une dynamique de la SEI a également été mise en évidence : (i) l'épaisseur de la SEI est plus importante lorsque l'électrode est lithiée et (ii) la composition varie légèrement selon l'état de charge de l'électrode. Par ailleurs, toujours en utilisant les résultats obtenus par XPS, l'évolution de l'oxyde natif SiO₂ a pu être caractérisée lors du cyclage. Au cours de la première lithiation, SiO₂ est réduit formant les phases Li_xSiO_y et Li₂O. Lors de la délithiation, Li₂O réagit avec Si pour former Li_xSiO_y. Après avoir été réduit, SiO₂ n'est quant à lui plus détecté. Cette disparition complète de l'oxyde natif pourrait avoir un impact important sur les performances électrochimiques de l'électrode^{310,311}. Les résultats obtenus par spectroscopie Auger sont en accord avec les observations XPS décrites précédemment. Grâce à l'AES, il semble même possible d'étudier le comportement de la SEI en fonction de sa localisation (Figure III-9). Néanmoins, (i) une interprétation plus approfondie des spectres Auger passe par l'analyse d'échantillons de références, ce qui n'a pas été possible jusqu'à présent et (ii) l'interaction faisceau d'électrons / SEI reste à évaluer³¹². Dans la suite des travaux présentés dans ce manuscrit, c'est l'XPS qui sera utilisé pour caractériser le comportement de la SEI au cours du cyclage des électrodes ; la spectroscopie Auger sera employée quant à elle pour étudier la distribution du lithium au sein de l'électrode (paragraphe II-2-2-2).

³¹¹ Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 394-404

³¹² Chapitre 9 par Baer, D. R. ; Gaspar, D. J. ; Engelhard, M. H. ; Scott Lea, A. dans *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Briggs, D. ; Grant, J. T. IM Publications **2004**

III-2. Etude du système par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La SIE est largement utilisée dans le domaine des accumulateurs lithium-ion. Il s'agit d'une technique d'analyse non destructive qui permet de caractériser (i) les phénomènes physico-chimiques dont les constantes cinétiques sont inférieurs au MHz survenant à l'interface électrode-électrolyte^{313,314,315} mais aussi (ii) les phénomènes de type diffusionnel se déroulant au sein de l'électrode pour lesquels les constantes cinétiques caractéristiques sont de l'ordre du mHz. L'exploitation des spectres obtenus nécessite une étude préliminaire afin d'identifier clairement les différents phénomènes mis en jeu lors de la mesure et les fréquences de relaxation associées. La première partie de cette section rappelle quelques généralités de la SIE, la deuxième décrit les conditions d'analyse utilisées dans cette étude et la troisième présente les résultats obtenus au cours du deuxième cycle électrochimique.

III-2-1. Généralités

Les phénomènes physico-chimiques observables par SIE incluent :

➤ Le Transfert de Charge (TC)

Lors de l'application d'un courant ou d'un potentiel, la réaction électrochimique réversible $Li^+ + e^- \leftrightarrow Li$ a lieu à l'interface électrode-électrolyte. En première approximation, la relation courant-tension associée obéit à la loi de Butler-Volmer. Elle est caractérisée par une résistance de transfert de charge R_{TC} qui indique la facilité avec laquelle se produit le transfert d'électrons. Par ailleurs, le contact entre l'électrode et l'électrolyte induit une accumulation de charges à l'interface ; ces charges forment la couche de Helmholtz. Les plans de charges sont assimilables aux armatures d'un pseudo condensateur de capacité de double couche C_{dc} . L'épaisseur de ce condensateur est de l'ordre de quelques Å. Même si les courants capacitif et faradique résultants ne sont pas totalement indépendants, il est d'usage de les dissocier au moyen d'une association en parallèle des composants R_{TC} et C_{dc} .

➤ La diffusion

La diffusion des espèces électro actives vers l'électrode et / ou depuis cette dernière peut également être un phénomène impédant : elle limite l'apport de matière et donc le courant faradique. Elle est visible aux faibles fréquences lorsque le voisinage de l'électrode est

³¹³ *Impedance Spectroscopy*, MacDonald, J. R. Wiley Interscience **1987**

³¹⁴ *Cinétique Electrochimique*, Diard, J. P. ; Le Gorrec, B. ; Montella, C. Hermann Ed. **1997**

³¹⁵ *Méthodes électrochimiques-Mesures d'impédance*, Gabrielli, C. Techniques de l'ingénieur **1994**

appauvri en ions lithium à cause de la réaction de transfert de charge. La diffusion peut prendre la forme d'une droite de pente égale à 45° (diffusion semi-infinie linéaire de type Warburg), d'un demi-cercle (diffusion semi-finie) ou d'une droite verticale (diffusion restreinte).

➤ La SEI

Ce film est considéré comme une interface supplémentaire à la surface de l'électrode. Il est caractérisé par une résistance R_{SEI} qui dépend de la conductivité ionique σ et de l'épaisseur d de la couche ainsi que de la surface d'échange mise en jeu S :

$$R_{SEI} = \frac{1}{\sigma} \frac{d}{S} \quad (\text{III-4})$$

Ce film, considéré comme un milieu polarisable de permittivité ε , est également caractérisé par une capacité C_{SEI} placée en parallèle de R_{SEI} . C_{SEI} est égale à :

$$C_{SEI} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon S}{d} \quad (\text{III-5})$$

avec $\varepsilon_0 = \frac{1}{36\pi 10^9} \text{ F.m}^{-1}$, la permittivité diélectrique du vide

La présence de ce film à la surface de l'électrode modifie la capacité C_{dc} définie précédemment. Cependant, l'épaisseur de la SEI étant typiquement de quelques nanomètres (chapitre I et section précédente), la double couche est confinée à une très faible fraction de l'épaisseur : la relation $C_{dc} \gg C_{SEI}$ peut déjà être anticipée justifiant ainsi la mise en série de $R_{SEI} // C_{SEI}$ avec $R_{TC} // C_{dc}$.

➤ La résistance de l'électrolyte

La solution électrolytique présente entre l'électrode de travail et l'électrode de référence offre une résistance au passage du courant du fait de la mobilité finie des ions en son sein. Toutefois, la forte concentration en sel, ici LiPF_6 , rend ce milieu très conducteur. C'est pourquoi, l'impédance liée à l'électrolyte est assimilable à une résistance pure R_e .

De façon très schématique, la Figure III-10 représente a) les processus électrochimiques élémentaires, b) le circuit électrique équivalent et c) un diagramme de Nyquist « modèle » associé à ces phénomènes. Les phénomènes interfaciaux liés au transfert de charge et à la SEI, sont généralement visibles à Hautes Fréquences (HF), *i. e.* $f > \sim 1 \text{ Hz}$; les phénomènes diffusionnels sont quant à eux plutôt observés à Basses Fréquences (BF), *i. e.* $f < \sim 1 \text{ Hz}$.

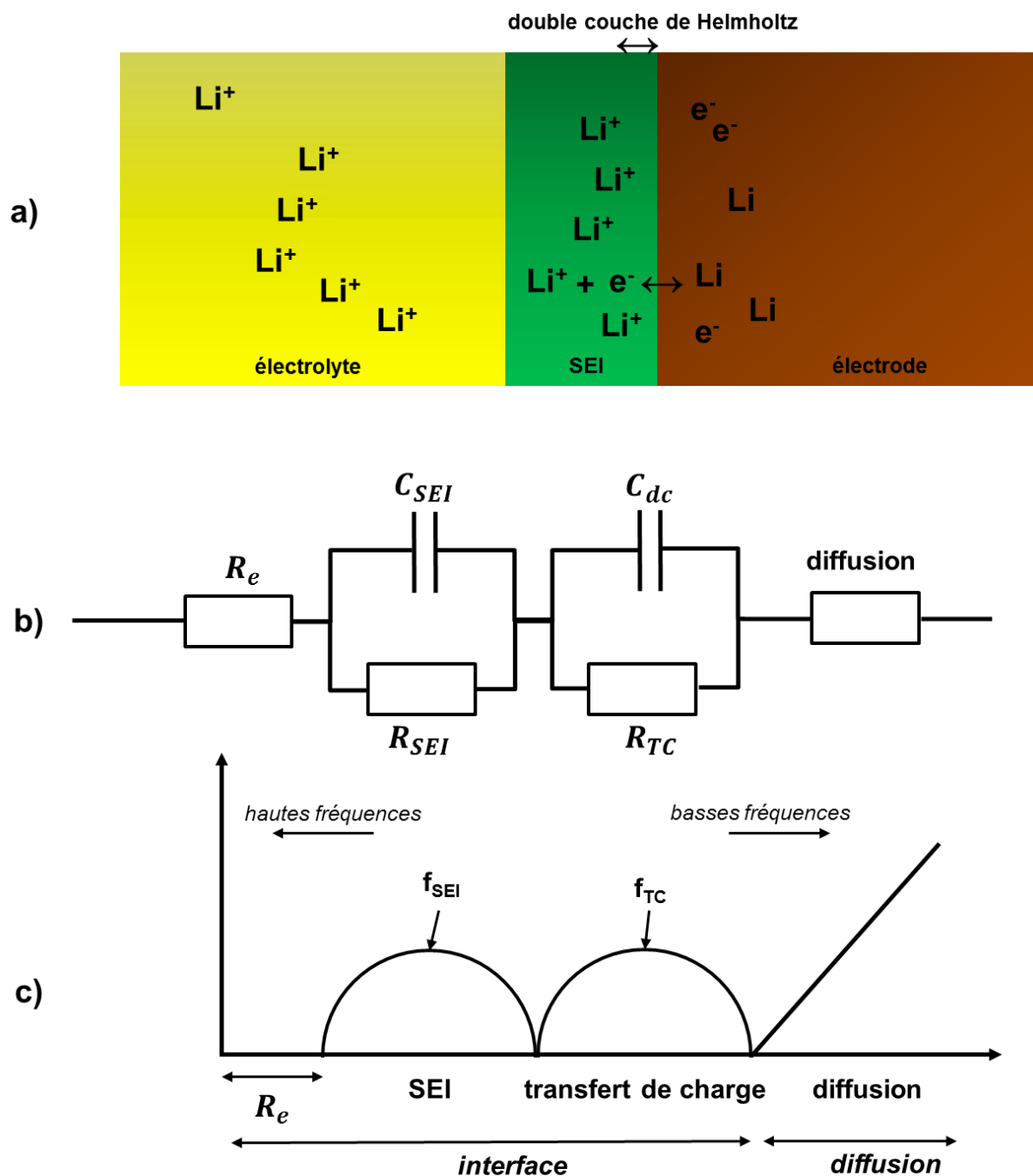


Figure III-10. a) processus électrochimiques survenant à l'interface électrode-électrolyte lors de la mesure SIE, b) circuit électrique équivalent c) représentation « modèle » de Nyquist obtenue.

Pour un circuit R/C donné, une fréquence propre de relaxation f peut être définie. Elle est égale à $f = 1/2\pi RC$ et correspond au sommet du demi-cercle obtenu sur la représentation de Nyquist. Si les fréquences de relaxation sont suffisamment éloignées, la SIE permet de déterminer l'impédance propre à chacun des phénomènes. Sur la figure III-10, les fréquences

caractéristiques pour la SEI, f_{SEI} , et pour le processus de transfert de charge, f_{TC} , sont ainsi indiquées à titre d'exemple.

III-2-2. Conditions expérimentales

III-2-2-1. Montage utilisé

Pour s'affranchir de la contribution électrochimique de la contre-électrode, les mesures par SIE ont été réalisées en montage trois électrodes. Le même montage a été utilisé pour l'ensemble des analyses décrites dans ce chapitre. En particulier, les dimensions des électrodes de silicium sont identiques ($17 \times 35 \text{ mm}^2$). Les accumulateurs sont assemblés en salle anhydre dans un sachet souple. Ils contiennent une électrode de travail de silicium, une contre électrode de lithium métal et une électrode de référence en lithium métal également. Comme la géométrie et le positionnement de l'électrode de référence ont un impact sur les mesures obtenues³¹⁶, la configuration de l'accumulateur est, dans la mesure du possible, identique d'une cellule à l'autre. Les Figures III-11-a) et b) sont deux photographies d'un des accumulateurs assemblés et la Figure III-12 est une représentation schématique du montage.

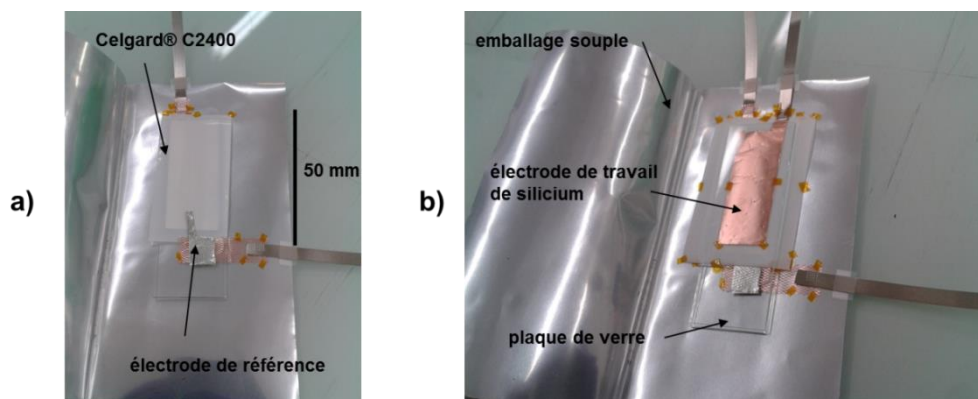


Figure III-11. a) et b) Photographies de l'assemblage d'un accumulateur utilisé pour les mesures d'impédance.

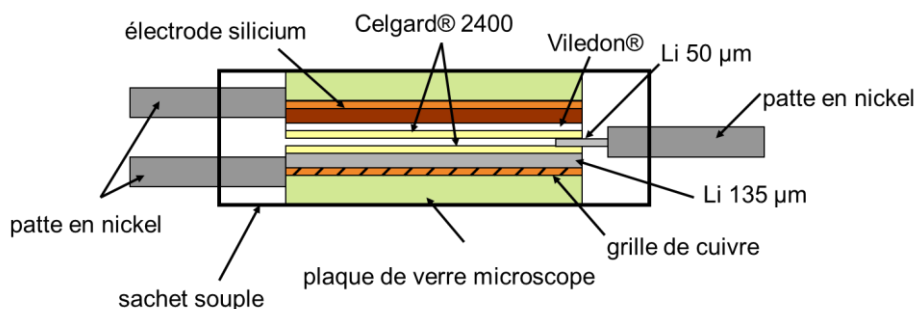


Figure III-12. Représentation schématique d'un accumulateur utilisé pour les mesures d'impédance.

³¹⁶ Dees, D. W. ; Jansen, A. N. ; Abraham, D. P. J. *Power Sources* **2007**, 174, 1001-1006

Une fois les accumulateurs assemblés, ils sont transférés et activés en boîte à gants. La quantité d'électrolyte ajoutée lors de l'activation est de l'ordre du gramme. Cette masse est environ 10 fois supérieure à la masse nécessaire pour remplir l'ensemble des porosités des différents constituants : séparateurs et électrodes. Lorsqu'ils sont remplis d'électrolyte, les accumulateurs sont thermo scellés puis sortis de la boîte à gants.

III-2-2-2. Conditions d'analyses et traitement des spectres

Les accumulateurs sont cyclés sur un banc de type VMP Biologic®. Lorsque l'électrode de travail atteint le potentiel ou l'état de charge désiré, les accumulateurs sont laissés au repos jusqu'à ce que la dérive en potentiel de l'électrode de silicium soit inférieure à 1 mV.h^{-1} . La mesure d'impédance est alors réalisée. Si ce n'est pas spécifié, (i) la température à laquelle les analyses sont réalisées est de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et (ii) l'excitation est une oscillation en potentiel (SIEP) dont l'amplitude crête à crête est de $\pm 10 \text{ mV}$. La gamme de fréquence balayée est comprise entre 200 kHz et 10 mHz . La durée d'une mesure est de 30 min environ. Les spectres ont été traités et affinés en utilisant le logiciel Z-view®.

III-2-3. Etude du deuxième cycle électrochimique

Afin d'identifier les phénomènes décrits précédemment et leur fréquence de relaxation associée dans le cas de notre système électrochimique, l'évolution de l'impédance est suivie au cours d'un cycle électrochimique complet à différents états de charge.

La première lithiation du silicium, qu'il soit cristallin ou amorphe, est différente des lithiations suivantes^{317,318}. Les mesures d'impédance ont ainsi été réalisées tout au long du deuxième cycle électrochimique, après que les électrodes ont subi un premier cycle complet, identique à celui décrit dans le paragraphe III-1. La Figure III-13 représente la deuxième lithiation / délithiation d'une électrode de silicium cyclée à un régime de $C/20$ ($C = 3600 \text{ mAh.g}^{-1}$) entre $0,005 \text{ V}$ et $1,2 \text{ V}$. Deux pseudo plateaux sont observés lors de la décharge à $0,3$ et $0,1 \text{ V}$ et lors de la charge à $0,5$ et $0,3 \text{ V}$, en bon accord avec les résultats rapportés dans la littérature³¹⁹. La capacité lithiée est égale à 3540 mAh.g^{-1} et la capacité délithiée est de 3496 mAh.g^{-1} correspondant à une efficacité coulombique de $98,7\%$.

³¹⁷ Obrovac, M. N. ; Krause, L. J. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A103-A108

³¹⁸ McDowell, M. T. ; Lee, S. W. ; Harris, J. T. ; Korgel, B. A. ; Wang, C. ; Nix, W. D. ; Cui, Y. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 758-764

³¹⁹ Obrovac, M. N. ; Krause, L. J. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A103-A108

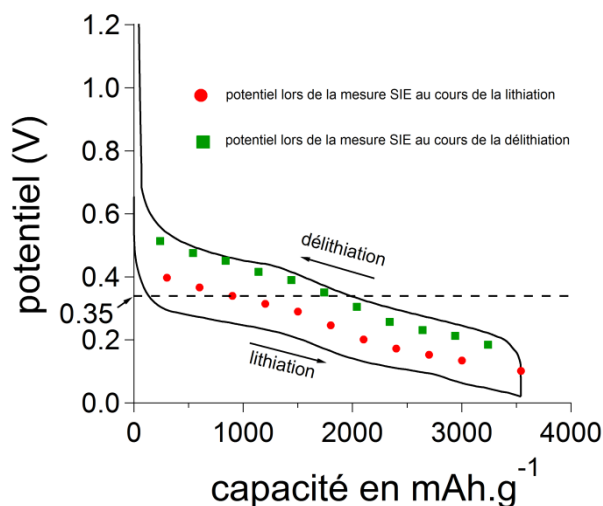


Figure III-13. Deuxième cycle de lithiation / délithiation pour une électrode de silicium nanométrique vs Li métal cyclée entre 0,005 V et 1,2 V à un régime de C/20. Les potentiels après relaxation, juste avant la mesure SIE, sont également indiqués.

Au cours des processus de lithiation et délithiation, onze mesures d'impédance ont été effectuées. Les Tableaux III-3 et III-4 indiquent les capacités respectivement lithiées et délithiées pour l'ensemble des analyses réalisées et les potentiels observés juste avant la mesure, *i. e.* après relaxation ; ces potentiels sont également reportés sur la Figure III-13. Les Figures III-14 et III-15 regroupent les spectres obtenus pour les analyses réalisées respectivement au cours de la lithiation et de la délithiation. Sur l'ensemble des spectres, deux demi-cercles sont observés à Hautes Fréquences (HF). Le premier est caractérisé par une fréquence propre qui varie très peu, entre 35 et 50 kHz, au cours du cycle électrochimique analysé. Au contraire la fréquence associée au deuxième évolue entre 300 et 1500 Hz. Pour les deux demi-cercles, quelques pointés sont indiqués sur les spectres. La fréquence caractéristique de la SEI, f_{SEI} , ne dépend que de ses propriétés de conductivité et de permittivité (équations III-4 et III-5), *i. e.* de sa composition chimique. Les résultats XPS décrits dans le paragraphe III-1 montrent que la composition de la SEI est plutôt stable et ne varie pas en fonction du potentiel de l'électrode. Au contraire, d'après la loi de Butler-Volmer, la fréquence associée au processus de transfert de charge, f_{TC} , en dépend fortement. D'après ces premières analyses, le premier demi-cercle, à ~40 kHz, peut donc être relié à la SEI et le deuxième au transfert de charge. Par ailleurs, lors de la lithiation, un phénomène plus inhabituel est constaté : l'apparition d'une boucle inductive à une fréquence de ~10 Hz est observée à partir de la troisième mesure, *i. e.* après une capacité lithiée de 900 mAh.g⁻¹ et un potentiel de 0,340 V. Cette boucle est présente sur les analyses suivantes jusqu'à la fin de la lithiation. Au cours de la délithiation, elle est observée jusqu'à l'analyse 16, *i. e.* une capacité

délithiée de 1500 mAh.g⁻¹ et un potentiel de 0,305 V. A notre connaissance, ce type de phénomène n'a jamais été rapporté pour des électrodes de silicium^{320,321,322,323}. Pour s'assurer qu'il ne s'agissait pas d'un artefact lié, par exemple, au câblage, survenant lors de la mesure, les analyses ont été reproduites sur d'autres accumulateurs ; en outre la boucle inductive a également été observée dans des conditions de manipulations très différentes des nôtres concernant le montage, la mesure, le matériau actif, *etc*³²⁴.

Numéro d'analyse	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Capacité lithiée (mAh.g ⁻¹)	300	600	900	1200	1500	1800	2100	2400	2700	3000	3540
Potentiel (V vs Li ⁺ /Li)	0,398	0,367	0,340	0,315	0,290	0,247	0,202	0,173	0,153	0,135	0,102

Tableau III-3. Capacités lithiées et potentiels avant mesure des analyses réalisées au cours de la lithiation du deuxième cycle électrochimique.

Numéro d'analyse	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Capacité délithiée (mAh.g ⁻¹)	300	600	900	1200	1500	1800	2100	2400	2700	3000	3300
Potentiel (V vs Li ⁺ /Li)	0,185	0,213	0,231	0,257	0,305	0,351	0,39	0,416	0,45	0,506	0,604

Tableau III-4. Capacités délithiées et potentiels avant mesure des analyses réalisées au cours de la délithiation du deuxième cycle électrochimique.

³²⁰ Etacheri, V. ; Haik, O. ; Goffer, Y. ; Roberts, G. A. ; Stefan, I. C. ; Fasching, R. ; Aurbach, D. *Langmuir* **2012**, 28, 965-976

³²¹ Oumellal, Y. ; Delpuech, N. ; Mazouzi, D. ; Dupré, N. ; Gaubicher, J. ; Moreau, P. ; Soudan, P. ; Lestriez, B. ; Guyomard, D. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 6201-6208

³²² Guo, J. ; Sun, A. ; Chen, X. ; Wang, C. ; Manivannan, A. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 3981-3987

³²³ Ruffo, R. ; Hong, S. S. ; Chan, C. K. ; Huggins, R. A. ; Cui, Y. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 11390-11398

³²⁴ Radvanyi, E. ; Van Havenberg, K. ; Bridel, J. -S. ; Porcher, W. ; Jouanneau Si Larbi, S. ; Franger, S., *article en préparation*

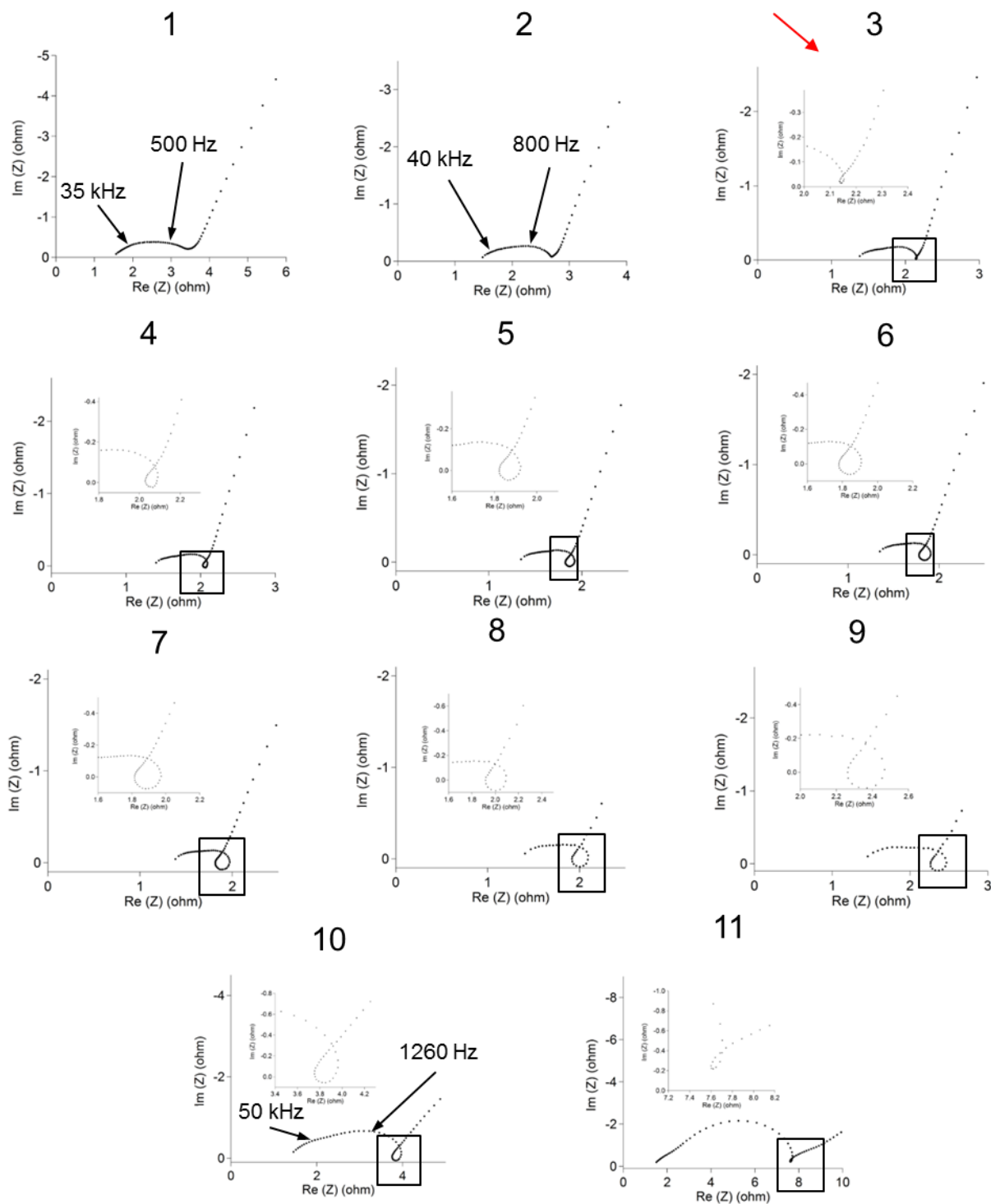


Figure III-14. Représentation de Nyquist des mesures d'impédance effectuées lors de la deuxième lithiation d'une électrode de silicium. Les capacités lithiées et les potentiels correspondant à chaque analyse sont regroupés dans le Tableau III-3.

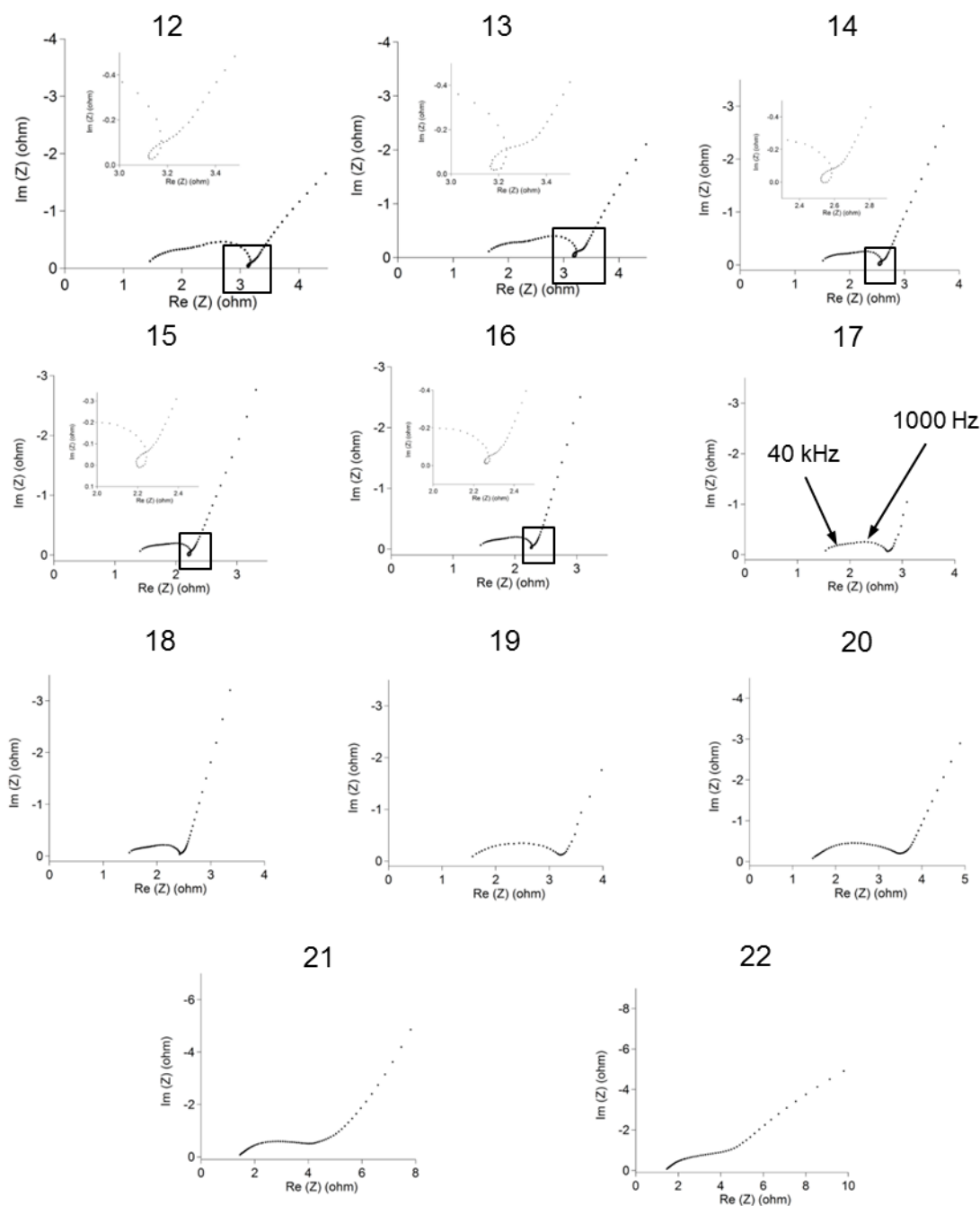


Figure III-15. Représentation de Nyquist des mesures d'impédance effectuées lors de la deuxième délithiation d'une électrode de silicium. Les capacités délithiées et les potentiels correspondant à chaque analyse sont regroupés dans le Tableau III-4.

A très hautes fréquences ($f > 100$ kHz), une boucle inductive peut apparaître suite à l'utilisation de câbles, non blindés, de longueur trop importante par rapport à la cellule de mesure³²⁵. A plus basse fréquence, la présence d'un phénomène inductif est généralement caractéristique d'une réaction irréversible survenant, au sein du système électrochimique, lors

³²⁵ www.bio-logic.info

de l'analyse. Ce dernier type de phénomène est courant dans les domaines de la catalyse, de l'électrodéposition et de la corrosion^{326,327,328,329}. Concernant les accumulateurs lithium-ion, quelques publications en font état^{330,331,332,333,334}. Hong *et al*³³⁴ ont observé une boucle inductive sur des spectres d'impédance obtenus sur des électrodes de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{PO}_4$. Les auteurs attribuent ce phénomène à un changement de phase $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{PO}_4$ / $\text{Li}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{PO}_4$ généré par le changement de potentiel de l'électrode imposé par l'excitation lors de la mesure impédancemétrique. Zhuang *et al*³³¹ ont quant à eux étudié des électrodes de LiCoO_2 . Ils expliquent la boucle inductive par des différences de lithiation au sein de l'électrode (Figure III-16). Ces différences de concentration en Li entre les particules de matériau actif proviendraient d'une SEI hétérogène. Lors de la mesure impédancemétrique, en plus de la réaction de transfert de charge, des piles de concentration se créent entre les particules à l'origine d'une réaction irréversible et de l'apparition d'un courant modélisable par une inductance dans le circuit équivalent.

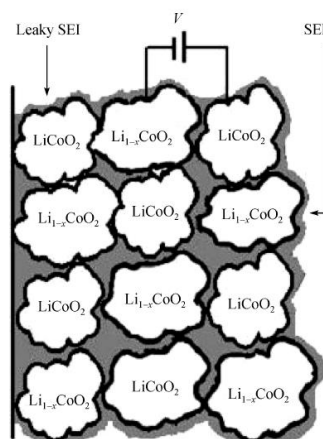


Figure III-16. Représentation schématisée d'une électrode de LiCoO_2 comprenant des hétérogénéités de lithiation liées à la SEI³³¹.

³²⁶ Keddarn, M. ; Mattos, O. R. ; Takenouti, H. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, 128, 257-266

³²⁷ Lauvstad, G.O. ; Tunold, R. ; Sunde, S. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 149, E497-E505

³²⁸ Lauvstad, G.O. ; Tunold, R. ; Sunde, S. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 149, E506-E514

³²⁹ Gabrielli, C. ; Keddarn, M. ; Minouflet-Laurent, F. ; Ogle, K. ; Perrot, H. *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 1483-1490

³³⁰ Bisquert, J. ; Randriamahazaka, H. ; Garcia-Belmonte, G. *Electrochim. Acta* **2005**, 51, 627-640

³³¹ Zhuang, Q. ; Xu, J. ; Fan, X. ; Wei, X. ; Dong, Q. ; Jiang, Y. ; Huang, L. ; Sun, S. *Sci China Ser B-Chem* **2007**, 50, 776-783

³³² Song, J. Y. ; Lee, H. H. ; Wang, Y. Y. ; Wan, C. C. *J. Power Sources* **2002**, 111, 255-267

³³³ Takasu, R. ; Sekine, K. ; Takamura, T. *J. Power Sources* **1999**, 81-82, 224-228

³³⁴ Hong, J. ; Wang, C. ; Kasavajjula, U. *J. Power Sources* **2006**, 162, 1289-1296

III-2-4. Interprétation de la boucle inductive

Afin de s'assurer qu'il s'agissait bien, dans notre cas, d'un phénomène intrinsèque au système, plusieurs spectres ont été enregistrés au cours du troisième cycle électrochimique après une capacité lithiée de 1200 mAh.g^{-1} . Ces spectres ont été réalisés en utilisant différentes amplitudes d'excitation : 5, 10, 20 et 30 mV. Les résultats sont rassemblés Figure III-17. Les spectres ne sont pas superposables : le phénomène inductif est bien une réaction parasite, intrinsèque au système, qui ne dépend pas linéairement de la perturbation d'entrée.

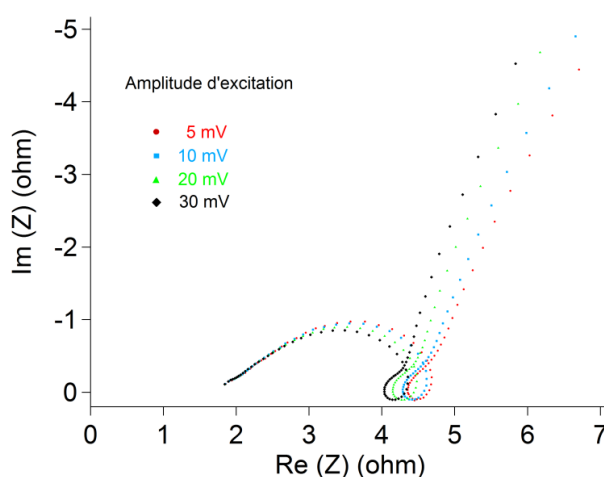


Figure III-17. Spectres enregistrés avec plusieurs amplitudes d'excitation pour une électrode lithiée à 1200 mAh.g^{-1} lors du troisième cycle électrochimique.

III-2-4-1. Proposition de deux modèles

Comme décrit précédemment, il existe dans la littérature deux hypothèses pour expliquer la présence de ce phénomène inductif : (i) un changement de phase au niveau du matériau actif³³⁴ et (ii) une hétérogénéité de lithiation³³¹. Les travaux de McDowell *et al*³³⁵ et nos résultats obtenus paragraphe II-2-3 montrent que dès le deuxième cycle, les processus de lithiation et de délithiation sont du type solution solide fragilisant la première hypothèse pour notre système. En revanche, les analyses détaillées dans le paragraphe II-2-2-2 ont mis en évidence l'hétérogénéité de la première lithiation du silicium avec différents teneurs en lithium détectées dans les particules de matériau actif. Par ailleurs, comme décrit dans le chapitre I (I-3-3), l'instabilité de la SEI à la surface des électrodes de silicium est très largement reconnue. Cette instabilité pourrait également conduire à une consommation d'électrons et d'ions lithium pendant la mesure impédancemétrique et engendrer un phénomène inductif parasite. Plusieurs expériences ont donc été réalisées afin de confirmer /

³³⁵ McDowell, M. T. ; Lee, S. W. ; Harris, J. T. ; Korgel, B. A. ; Wang, C. ; Nix, W. D. ; Cui, Y. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 758-764

infirmer / trancher entre ces deux hypothèses les plus probables : hétérogénéité de lithiation ou bien instabilité de la SEI.

III-2-4-2. Influence du régime de cyclage

Le premier paramètre étudié a été le régime de cyclage. En effet, si le phénomène inductif provient d'une hétérogénéité de lithiation, il disparaîtra ou, au moins, sera fortement atténué si l'homogénéité de la lithiation est favorisée, par exemple en lithiant lentement l'électrode. A l'inverse, si la boucle inductive a pour origine l'instabilité de la SEI, le régime de lithiation doit avoir une influence minime. Une électrode a donc tout d'abord subi une étape d'activation : cinq cycles complets entre 0,005 et 1,2 V à un régime de C/20. Ensuite, l'électrode a été lithiée à une capacité de 1200 mAh.g⁻¹ à un régime très lent, C/100. Avant la mesure, le potentiel est égal à 0,302 V. Un spectre d'impédance a finalement été enregistré (Figure III-18) : la boucle inductive est très clairement observée. Ces premiers résultats semblent appuyer la thèse de l'instabilité de la SEI.

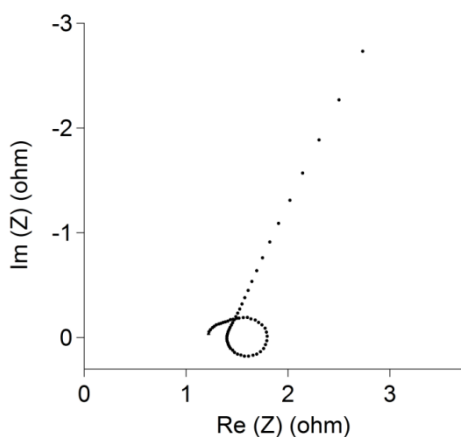


Figure III-18. Spectre d'impédance obtenu après une capacité lithiée de 1200 mAh.g⁻¹ lors du 6^{ème} cycle électrochimique.

III-2-4-3. Influence de la température

La température est l'un des paramètres clés lors d'une mesure impédancemétrique. Elle a une influence importante concernant entre autres : la viscosité de l'électrolyte, la conductivité ionique du matériau et le comportement de la SEI³³⁶. Plusieurs mesures d'impédance à différentes températures ont ainsi été réalisées sur l'électrode utilisée dans le paragraphe précédent (III-2-4-2) ; les spectres sont regroupés Figure III-19, ils ont été enregistrés dans l'ordre suivant :

³³⁶ Aurbach, D. ; Markovsky, B. ; Salitra, G. ; Markevich, E. ; Talyossef, Y. ; Koltypin, M. ; Nazar, L. ; Ellis, B. ; Kovacheva, D. *J. Power Sources* **2007**, 165, 491-499

- 25 °C (désigné par 25 °C 1 sur la figure et représenté en noir)
- 50 °C (désigné par 50 °C sur la figure et représenté en rouge)
- 25 °C (désigné par 25 °C 2 sur la figure et représenté en bleu)
- 0 °C (désigné par 0 °C sur la figure et représenté en vert)
- 25 °C (désigné par 25 °C 3 sur la figure et représenté en rose)

Chacune de ces 5 étapes dure environ 10 h. Ce temps comprend la mesure (~30 min) mais surtout le temps de mise en température de l'accumulateur.

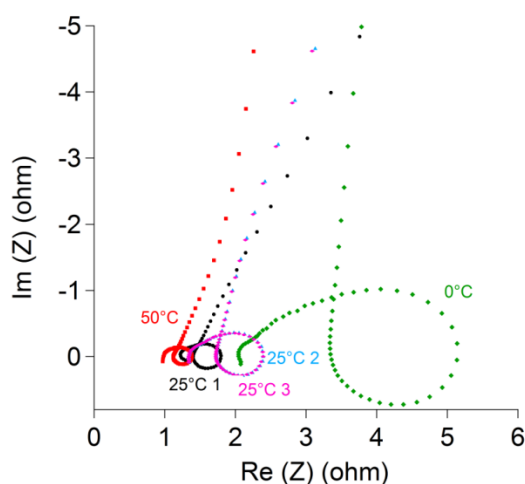


Figure III-19. Spectres d'impédance obtenus à différentes températures pour une électrode lithiée à 1200 mAh.g⁻¹.

Le premier spectre obtenu à 25 °C (en noir sur la figure) est logiquement très similaire à celui de la Figure III-18.

Lorsque la mesure est effectuée à 50 °C (le spectre est en rouge sur la figure), l'impédance globale du système diminue ; en effet, l'augmentation de la température permet de : (i) diminuer la viscosité et améliorer la conductivité ionique de l'électrolyte, (ii) augmenter la cinétique de transfert de charge, (iii) augmenter la conductivité ionique au sein du matériau actif. En outre, elle favorise la formation de la SEI. Ainsi, comme la hausse de la température contribue à la fois à (i) augmenter la mobilité des ions et donc à améliorer l'homogénéité de la répartition du lithium dans l'électrode et (ii) favoriser la formation de la SEI, il est difficile de conclure quant à l'évolution de la boucle inductive, qui est toujours clairement observée, lors de l'analyse à 50 °C.

Néanmoins, pour la deuxième mesure réalisée à 25 °C (en bleu sur la figure), le spectre obtenu n'est pas superposable au spectre initial indiquant qu'un phénomène irréversible s'est

produit lors du passage de l'accumulateur à plus haute température. En ce qui concerne la répartition du lithium, le chauffage de l'électrode n'a pu que favoriser une distribution plus homogène des ions au sein de l'électrode ; il est difficile d'imaginer qu'un retour de la température à 25 °C puisse engendrer un mouvement des ions lithium en sens inverse, à l'encontre de la loi de Fick. Ainsi, si c'est l'hétérogénéité de la lithiation qui est à l'origine de la boucle inductive, le passage à 50 °C aurait pu entraîner une disparition de ce phénomène. Or, il est toujours clairement visible. En revanche, plusieurs études rapportées dans la littérature montrent une augmentation de la cinétique de dégradation de l'électrolyte à haute température sur des électrodes de graphite^{337,338}. Les résultats obtenus ici appuient encore la thèse de l'instabilité de la SEI à la surface du silicium : le passage pendant quelques heures à 50 °C a contribué à une augmentation importante de l'impédance du système et n'a pas permis de faire disparaître ou d'atténuer le phénomène inductif.

Logiquement, une baisse de la température à 0 °C (en vert sur la figure) conduit à une augmentation globale de l'impédance³³⁹. Il est intéressant de noter la superposition parfaite de spectres enregistrés à 25 °C avant et après le passage à 0 °C : à basse température, la dégradation de l'électrolyte est minime et n'a pas de conséquence irréversible sur le comportement impédancemétrique du système.

III-2-4-4. Influence de l'électrolyte

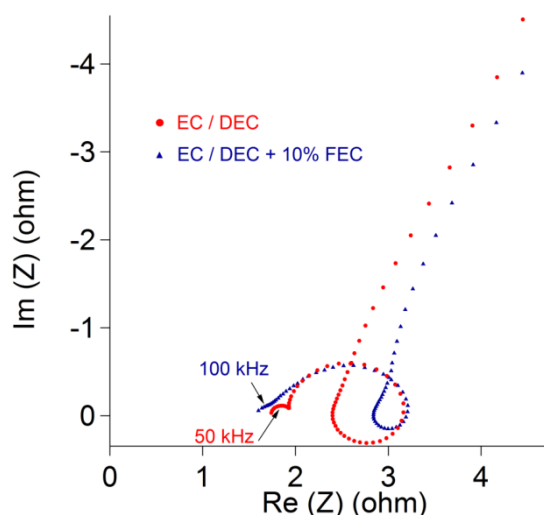


Figure III-20. Spectres d'impédance obtenus lors du 10^{ème} cycle après une capacité lithiée de 1200 mAh.g⁻¹ pour des électrodes cyclées dans un électrolyte de (●) EC / DEC et (▲) EC / DEC + 10% FEC.

³³⁷ Zhang, T. ; Gozdz, A. S. ; Amatucci, G. G. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 4014-4018

³³⁸ Andersson, A. M. ; Edström, K. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A1100-A1109

³³⁹ Zhang, S. S. ; Xu, K. ; Jow, T. R. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 1057-1061

Si l'électrolyte peut éventuellement avoir un impact sur la lithiation d'une électrode de silicium³⁴⁰, l'électrolyte détermine la constitution et donc au moins partiellement le comportement de la SEI au cours du cyclage. Comme décrit dans le paragraphe I-3-3-4, le FEC est un additif intéressant susceptible de stabiliser la SEI et d'améliorer les performances électrochimiques des électrodes de silicium. Une étude plus complète concernant l'impact du FEC est détaillée dans le chapitre suivant (paragraphe IV-1) ; néanmoins la Figure III-22 représente les spectres d'impédance enregistrés lors du 10^{ème} cycle, après une capacité lithiée de 1200 mAh.g⁻¹ pour deux électrodes cyclées dans un électrolyte contenant ou non 10% de FEC. L'ajout de FEC entraîne une augmentation sensible de la fréquence caractéristique associée à la SEI (de 50 à 100 kHz) indiquant une modification de sa composition chimique et une boucle inductive considérablement diminuée. Encore une fois ces résultats appuient l'hypothèse que c'est bien l'instabilité de la SEI à la surface des particules de silicium qui est à l'origine du phénomène inductif observé sur les spectres impédancemétriques.

Aux trois séries d'expériences décrites ci-dessus, nous pouvons également ajouter que la formation de la SEI est un phénomène d'oxydo-réduction donc potentio-dépendant et qu'effectivement, la boucle inductive est observée seulement pour des potentiels inférieurs à ~0,35 V aussi bien en lithiation qu'en délithiation (Tableau III-3 et III-4).

L'ensemble des résultats obtenus indique que l'instabilité de la SEI à la surface des électrodes de silicium semble être la cause principale du phénomène inductif. Lors de la mesure impédancemétrique, une partie des électrons est impliquée dans une réaction irréversible de formation de SEI.

III-2-4-5. Modèle et circuit électrique équivalent

Plusieurs mécanismes réactionnels, non détaillés ici, impliquant des électrons dans des réactions de formation de SEI ont été envisagés. Il est intéressant de noter que tous ces mécanismes n'engendrent pas forcément de boucle inductive. Finalement, c'est le mécanisme réactionnel schématisé Figure III-23 qui a été retenu ; les équations correspondantes sont également indiquées. Lors de la mesure impédancemétrique, la réaction d'électro insertion associée au transfert de charge est en compétition avec la réduction de l'électrolyte. Cette réduction est dans notre modèle un mécanisme de type Volmer-Heyrovsky, *i. e.* un processus en deux étapes avec une première étape d'adsorption des réactifs à la surface du matériau

³⁴⁰ Etacheri, V. ; Haik, O. ; Goffer, Y. ; Roberts, G. A. ; Stefan, I. C. ; Fasching, R. ; Aurbach, D. *Langmuir* **2012**, 28, 965-976

actif. Afin que ce phénomène engendre une boucle inductive, les ions lithium doivent nécessairement intervenir dans la réaction. Les équations complètes et leurs résolutions partielles qui décrivent ce mécanisme réactionnel sont rassemblées en annexe « Mise en équation et modélisation du phénomène inductif ».

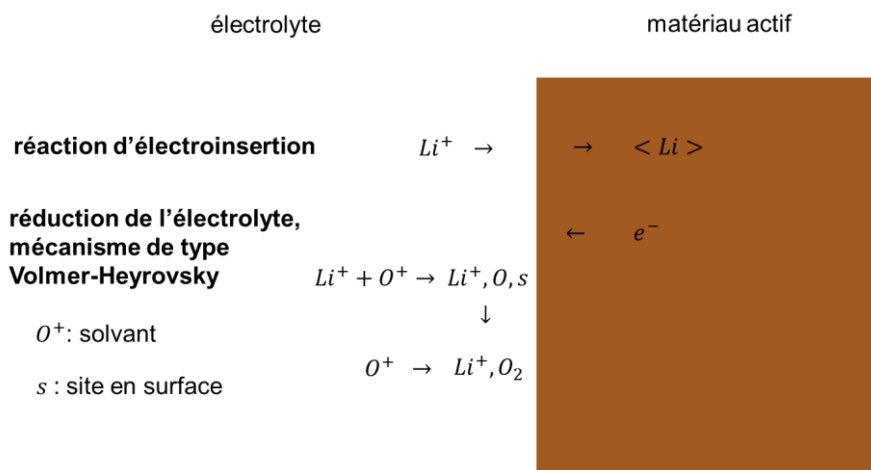


Figure III-21. Mécanisme réactionnel proposé pour expliquer la boucle inductive.

Pour modéliser la région HF des spectres obtenus au cours du deuxième cycle électrochimique (Figure III-14 et III-15), la résolution des équations nous permet de proposer le circuit électrique équivalent présenté Figure III-22. La modélisation de la région BF associée aux phénomènes diffusionnels est, quant à elle, discutée dans le paragraphe III-3-8.

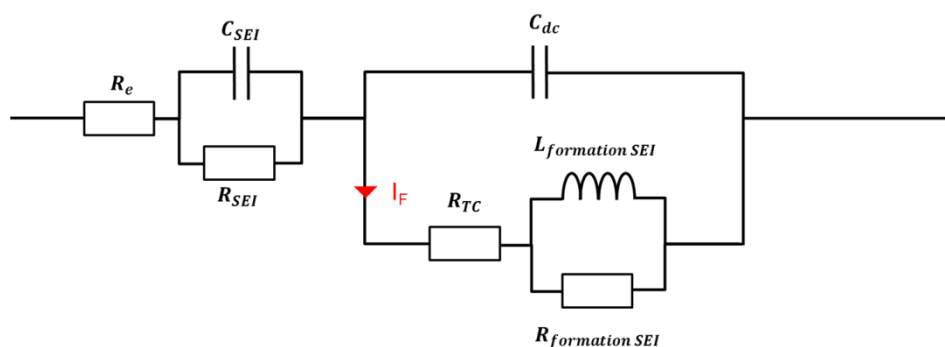


Figure III-22. Circuit électrique équivalent restreint aux HF (interface électrode / électrolyte) utilisé pour modéliser les spectres présentés Figure III-14 et III-15.

Dans ce circuit équivalent, nous retrouvons : la résistance de l'électrolyte (R_e), l'impédance liée à la SEI (R_{SEI}/C_{SEI}) ainsi que la double couche (C_{dc}) et le transfert de charge (R_{TC}) couplé à une association R/L . Il est délicat d'interpréter parfaitement les phénomènes physiques décrits individuellement par R et L ; néanmoins, comme ces composants sont tous les deux

reliés à la formation de produits de SEI, ils sont désignés sur la figure par $R_{\text{formation SEI}}$ et $L_{\text{formation SEI}}$. Comme évoqué précédemment, la présence d'une boucle inductive s'explique par la compétition entre les réactions de transfert de charge et de dégradation de l'électrolyte. Le courant faradique associé, I_F , représenté en rouge, se partage ainsi entre ces deux processus qui se déroulent simultanément. Si $R_{\text{formation SEI}}$ peut être reliée à la facilité, d'un point de vue thermodynamique, avec laquelle se forme la SEI lors de la mesure, l'interprétation de $L_{\text{formation SEI}}$ est beaucoup plus délicate. En outre, d'après les équations cinétiques du modèle, il n'est pas possible de discriminer les électrons ayant participé au transfert de charge de ceux impliqués dans la formation de SEI. Ainsi, si la présence d'une boucle inductive sur les spectres d'impédance indique une instabilité de la SEI à la surface de l'électrode, il semble pour l'instant difficile d'aller plus loin dans l'analyse, notamment quantitativement.

La région HF des spectres représentés Figures III-14 et III-15 a néanmoins été modélisée grâce à ce circuit. Pour les spectres ne présentant pas de boucle inductive, un circuit électrique sans le couplage de R_{TC} avec R/L a été utilisé. A titre d'exemple, la Figure III-23 représente le résultat obtenu pour l'analyse numéro 6 correspondant à une capacité lithiée de 1800 mAh.g^{-1} (Tableau III-3).

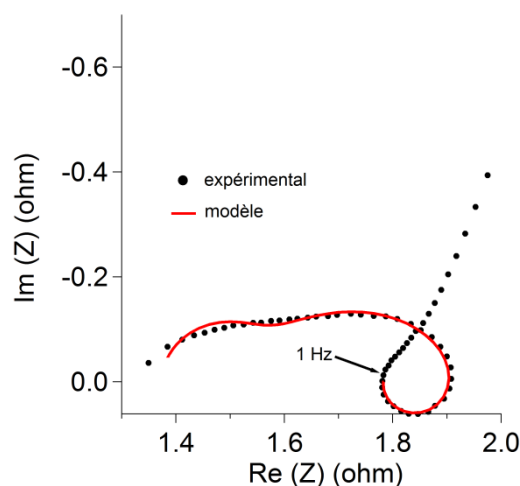


Figure III-23. Spectre expérimental et modélisé de l'analyse numéro 6.

Les Tableaux III-5 et III-6 regroupent les valeurs des paramètres électriques obtenus pour les analyses enregistrées respectivement au cours de la lithiation et de la délithiation. Les capacités ne sont pas indiquées : pour l'ensemble des spectres C_{SEI} et C_{dc} sont respectivement de l'ordre de 10^{-5} et 10^{-3} F ; C_{SEI} est effectivement très inférieur à C_{dc} , en accord avec les différences d'épaisseur entre la SEI et la double couche électrochimique de Helmholtz

(paragraphe III-2-1). Pour l'ensemble des composants, les valeurs calculées sont plutôt stables au cours de ce deuxième cycle et par conséquent les faibles variations éventuelles sont difficilement interprétables. On note toutefois :

- une augmentation importante de R_{TC} en fin de lithiation suggérant que la formation des alliages Li_xSi les plus lithiés est plus difficile.
- Une variation systématique de R_{SEI} avec un passage par un minimum en milieu de lithiation et délithiation semblant indiquer (à composition chimique identique) une légère dissolution et / ou rétrécissement de la SEI ; en tout cas, une dynamique ou une « respiration » au cours du cyclage électrochimique.

Numéro d'analyse	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$R_e (\Omega)$	1,56	1,45	1,40	1,42	1,37	1,37	1,40	1,42	1,46	1,45	1,47
$R_{SEI} (\Omega)$	0,92	0,52	0,20	0,18	0,16	0,16	0,18	0,23	0,36	0,50	0,47
$R_{TC} (\Omega)$	1,1	0,75	0,55	0,43	0,30	0,25	0,24	0,29	0,47	1,8	5,9
$R_{formation SEI} (\Omega)$	abs	abs	0,039	0,10	0,15	0,17	0,20	0,22	0,26	0,40	1,2
$L_{formation SEI} (H)$	abs	abs	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$

Tableau III-5. Valeurs des paramètres électriques obtenues pour les analyses réalisées au cours de la lithiation du deuxième cycle électrochimique.

Numéro d'analyse	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
$R_e (\Omega)$	1,47	1,67	1,53	1,43	1,46	1,51	1,49	1,54	1,47	1,48	1,51
$R_{SEI} (\Omega)$	0,47	0,44	0,31	0,24	0,22	0,24	0,51	0,76	1,1	0,98	0,87
$R_{TC} (\Omega)$	1,3	1,1	0,72	0,54	0,58	0,71	0,75	0,93	0,96	1,2	1,3
$R_{formation SEI} (\Omega)$	0,25	0,22	0,15	0,12	0,073	0,023	abs	abs	abs	abs	abs
$L_{formation SEI} (H)$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	abs	abs	abs	abs	abs

Tableau III-6. Valeurs des paramètres électriques obtenues pour les analyses réalisées au cours de la délithiation du deuxième cycle électrochimique.

III-2-5. Bilan

Cette étude impédancemétrique, réalisée tout au long du deuxième cycle électrochimique, a permis de déterminer les fréquences caractéristiques associées (i) au processus lié à la présence de SEI à la surface des particules de silicium : ~50 kHz et (ii) au processus de transfert de charge dont la fréquence varie selon le potentiel entre 300 et 1500 Hz. Cette étude a également permis de mettre en évidence la présence d'une boucle inductive, un phénomène bien particulier rarement observé dans le domaine des accumulateurs Li-ion et, à notre connaissance, jamais pour des électrodes de silicium. Plusieurs expériences complémentaires et indépendantes suggèrent que c'est l'instabilité de la SEI à la surface des particules de silicium qui provoquerait l'apparition de cette boucle inductive. Un mécanisme réactionnel et un circuit électrique équivalent associé sont proposés pour modéliser ce phénomène. Même s'il semble pour l'instant difficile d'aller plus loin dans l'analyse quantitative des spectres, il apparaît que la SIE s'avère particulièrement intéressante pour étudier la stabilité de la SEI à la surface des électrodes de silicium.

III-3. Vieillessement du système électrochimique lors du cyclage

En utilisant notamment les résultats des paragraphes III-1 et III-2 concernant la spectroscopie Auger et la SIE, la section suivante est consacrée à l'étude des mécanismes de dégradation d'une électrode de silicium nanométrique. Comme vu au chapitre I, de nombreuses problématiques associées au cyclage du silicium sont susceptibles d'expliquer la chute rapide de la capacité. En combinant plusieurs techniques de caractérisation, la surface (XPS, MEB, AES) et le cœur (FIB, porosimétrie mercure) d'une électrode ont été analysés au cours du vieillissement. Différents aspects du cyclage ont pu être étudiés notamment les comportements du matériau actif et de la SEI et l'évolution des mécanismes de (dé)lithiation.

III-3-1. Impact du premier cycle électrochimique sur les performances de l'électrode

Les conditions de cyclage ont un impact fort sur les performances électrochimiques des électrodes de silicium^{341,342}. La limitation de la capacité permet par exemple de limiter l'expansion volumique et par conséquent les mécanismes de dégradation associés. Plusieurs auteurs ont également mis en évidence l'intérêt de pré-cycler les électrodes de silicium à des capacités importantes avant de limiter la quantité d'ions lithium insérée^{343,344}. Pour des raisons

³⁴¹ Zhang, W. –J. *J. Power Sources* **2011**, 196, 13-24

³⁴² Kasavajjula, U. ; Wang, C. ; Appleby, A. J. *J. Power Sources* **2007**, 163, 1003-1039

³⁴³ Li, J. ; Lewis, R. B. ; Dahn, J. R. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, 10, A17-A20

encore mal comprises, ce mode de cyclage améliorerait les performances électrochimiques des électrodes de silicium. Afin de déterminer l'impact d'un premier cycle électrochimique complet sur les performances électrochimiques, deux électrodes ont été cyclées dans les conditions suivantes. La première a subi un premier cycle électrochimique sans limitation de capacité ; une simple limite en potentiel de 0,005 V est appliquée pour la fin de la première lithiation. L'électrode est ensuite cyclée en limitant la capacité lithiée à 1200 mAh.g⁻¹. La deuxième électrode est cyclée en bornant la capacité lithiée à 1200 mAh.g⁻¹ dès le premier cycle. Pour les deux électrodes, la borne de potentiel pour la fin de la délithiation est fixée à 1,2 V et celle pour la fin de la lithiation à 0,03 V si la capacité de 1200 mAh.g⁻¹ n'est pas atteinte.

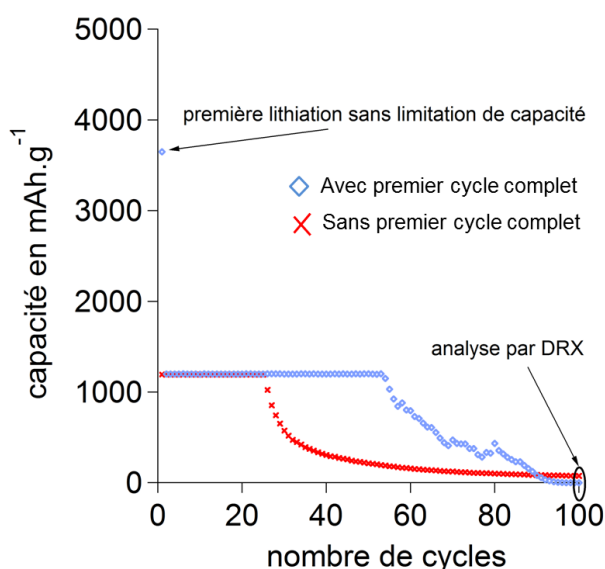


Figure III-24. Capacités lithiées en fonction du nombre de cycles pour deux électrodes de silicium cyclées face à du lithium métal (i) avec un premier cycle complet (en bleu) et (ii) sans premier cycle complet (en rouge).

La Figure III-24 représente les capacités lithiées en fonction du nombre de cycles pour les deux électrodes. Lorsqu'il n'y a pas de limitation de capacité, la capacité de première lithiation est égale à environ 3800 mAh.g⁻¹. La capacité de 1200 mAh.g⁻¹ est ensuite maintenue pendant plus de 50 cycles (en bleu sur la figure). Lorsque la capacité lithiée est limitée dès la première lithiation, la capacité de 1200 mAh.g⁻¹ est maintenue pendant moins de 30 cycles (en rouge sur la figure). Afin de comprendre l'origine de cette différence de cyclabilité, les deux électrodes ont été analysées par DRX après 100 cycles. Avant analyse, comme décrit dans le paragraphe II-2-1-2, les électrodes ont été rincées en boîte à gants dans de la DMC et transférées à l'abri de l'air jusqu'au diffractomètre.

³⁴⁴ Obrovac, M. N. ; Krause, L. J. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, A103-A108

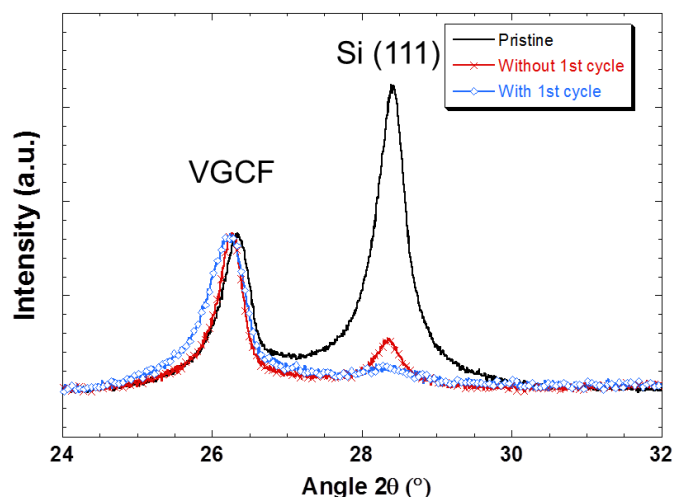


Figure III-25. Diffractogrammes pour trois électrodes de silicium : (i) à l'état initial (en noir), (ii) après 100 cycles avec un premier cycle complet (en bleu) et (iii) après 100 cycles sans premier cycle complet (en rouge).

La Figure III-25 regroupe les diffractogrammes obtenus pour l'électrode initiale (en noir), et après 100 cycles pour, en bleu, l'électrode ayant subi un premier cycle électrochimique complet et, en rouge, l'électrode dont la capacité lithiée a été limitée à 1200 mAh.g^{-1} dès la première lithiation. De façon surprenante, un signal correspondant à du silicium cristallin est détecté pour les deux électrodes caractérisées après cyclage. En effet, comme vu précédemment dans le chapitre I, la lithiation du silicium conduit à une amorphisation de la matière active. La présence de silicium cristallin indique donc qu'une partie du silicium de l'électrode n'a jamais été lithiée au cours des 100 premiers cycles. Le pic observé à $26,3^\circ$ est attribué aux fibres de carbone (ou VGCF pour Vapor Grown Carbon Fibers). Pour les deux électrodes analysées après cyclage, la quantité de silicium cristallin restante a été calculée en utilisant le signal associé aux fibres de carbone. Cette technique de dosage suppose que (i) la proportion d'agent conducteur est identique pour les trois électrodes analysées et (ii) le cyclage n'affecte pas la cristallinité des fibres de carbone. Lorsque l'électrode a subi un premier cycle complet, après 100 cycles, il reste moins de 3% du silicium cristallin initialement présent. Sans premier cycle complet, cette quantité est de 13%.

Ces résultats permettent d'avancer l'hypothèse suivante : sans limitation de capacité imposée pour le premier cycle, la capacité lithiée de 3800 mAh.g^{-1} indique que la quasi-totalité de la matière active est lithiée et amorphisée lors de la première lithiation. Au cours des cycles suivants, la lithiation s'effectue sur l'ensemble de la matière active de l'électrode. A l'inverse, lorsque la capacité est limitée dès le premier cycle à 1200 mAh.g^{-1} , seule une fraction du silicium est lithiée et amorphisée au cours de la première lithiation. Lors des cycles suivants,

comme la lithiation du silicium amorphe est plus aisée que la lithiation du silicium cristallin (chapitre I et II), le silicium amorphisé au cours du premier cycle est préférentiellement lithié. Ce cyclage entraîne une hétérogénéité de lithiation au sein de l'électrode à l'origine d'une dégradation plus rapide des performances électrochimiques : la capacité lithiée chute après moins de 30 cycles malgré la présence d'une quantité encore importante de silicium cristallin. Par ailleurs, l'étude décrite dans le paragraphe III-1-2-6 a mis en évidence la disparition totale de SiO_2 après un premier cycle complet. Une autre hypothèse envisageable peut être la présence résiduelle de SiO_2 à la surface des particules de silicium à la fin du premier cycle pour l'électrode dont la capacité est limitée à 1200 mAh.g^{-1} dès la première lithiation. En réagissant avec LiPF_6 , cette couche pourrait ensuite évoluer en SiO_xF_y à l'origine d'une dégradation rapide des performances de l'électrode³⁴⁵. Ces explications ne sont que des hypothèses et nécessiteraient des caractérisations supplémentaires en cours de cyclage, notamment par DRX et XPS pour être confirmées. Néanmoins, pour l'étude des mécanismes de dégradation décrite ci-dessous, les électrodes de silicium subissent d'abord un premier cycle électrochimique complet.

III-3-2. Performances électrochimiques

Après ce premier cycle électrochimique complet, les électrodes de silicium sont cyclées en limitant la capacité à 1200 mAh.g^{-1} . Comme précédemment, le potentiel de fin de charge / délithiation est fixé à 1,2 V. Afin de prévenir toute formation de Li métal, lors de la lithiation / décharge, si la capacité lithiée est inférieure à 1200 mAh.g^{-1} lorsque le potentiel atteint 0,03 V, l'électrode bascule en charge. La Figure III-26 montre l'évolution en fonction du nombre de cycles A) des capacités lithiée / délithiée, B) de l'efficacité coulombique et C) du potentiel de coupure en fin de lithiation, *i. e.* le potentiel de l'électrode mesuré lorsque la capacité lithiée atteint 1200 mAh.g^{-1} . Les courbes potentiel vs capacité sont également présentées pour les cycles 2, 10, 50 et 80 (D). Les résultats obtenus sont similaires aux résultats rapportés dans la littérature pour des électrodes de silicium nanométrique^{346,347,348} : (i) la capacité de 1200 mAh.g^{-1} peut être maintenue pendant moins de 60 cycles et (ii) la valeur moyenne de l'efficacité coulombique entre les cycles 2 et 100 est très inférieure à 1, $\sim 0,98$. Le potentiel de

³⁴⁵ Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9829-9842

³⁴⁶ Kasavajjula, U. ; Wang, C. ; Appleby, A. J. *J. Power Sources* **2007**, *163*, 1003-1039

³⁴⁷ Zhang, W. -J. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 13-24

³⁴⁸ Oumellal, Y. ; Delpuech, N. ; Mazouzi, D. ; Dupré, N. ; Gaubicher, J. ; Moreau, P. ; Soudan, P. ; Lestriez, B. ; Guyomard, D. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6201-6208

coupure est plutôt stable pendant les 40 premiers cycles, $\sim 0,2$ V, avant une chute rapide jusqu'à atteindre $0,03$ V. Cette évolution est illustrée par les courbes potentiel vs capacité : les résultats obtenus pour les cycles 2 et 10 sont très similaires avec la présence d'un seul pseudo plateau à $0,3$ V pour la lithiation. En revanche, le cycle 50 se caractérise par (i) une diminution de la capacité associée à ce plateau, 800 mAh.g^{-1} contre presque 1200 mAh.g^{-1} pour les cycles 2 et 10 et (ii) l'apparition d'un autre pseudo plateau à $\sim 0,1$ V indiqué par la flèche noire sur la Figure III-26-D). Les deux phénomènes sont visibles et même accentués pour le cycle 80 : de nouveau on observe une diminution de la capacité associée au plateau à $0,3$ V et une augmentation de la capacité relative au plateau à $0,1$ V. En outre, lors du cycle 80, la limite de $0,03$ V est atteinte avant qu'une capacité équivalente à 1200 mAh.g^{-1} ait pu être lithiée.

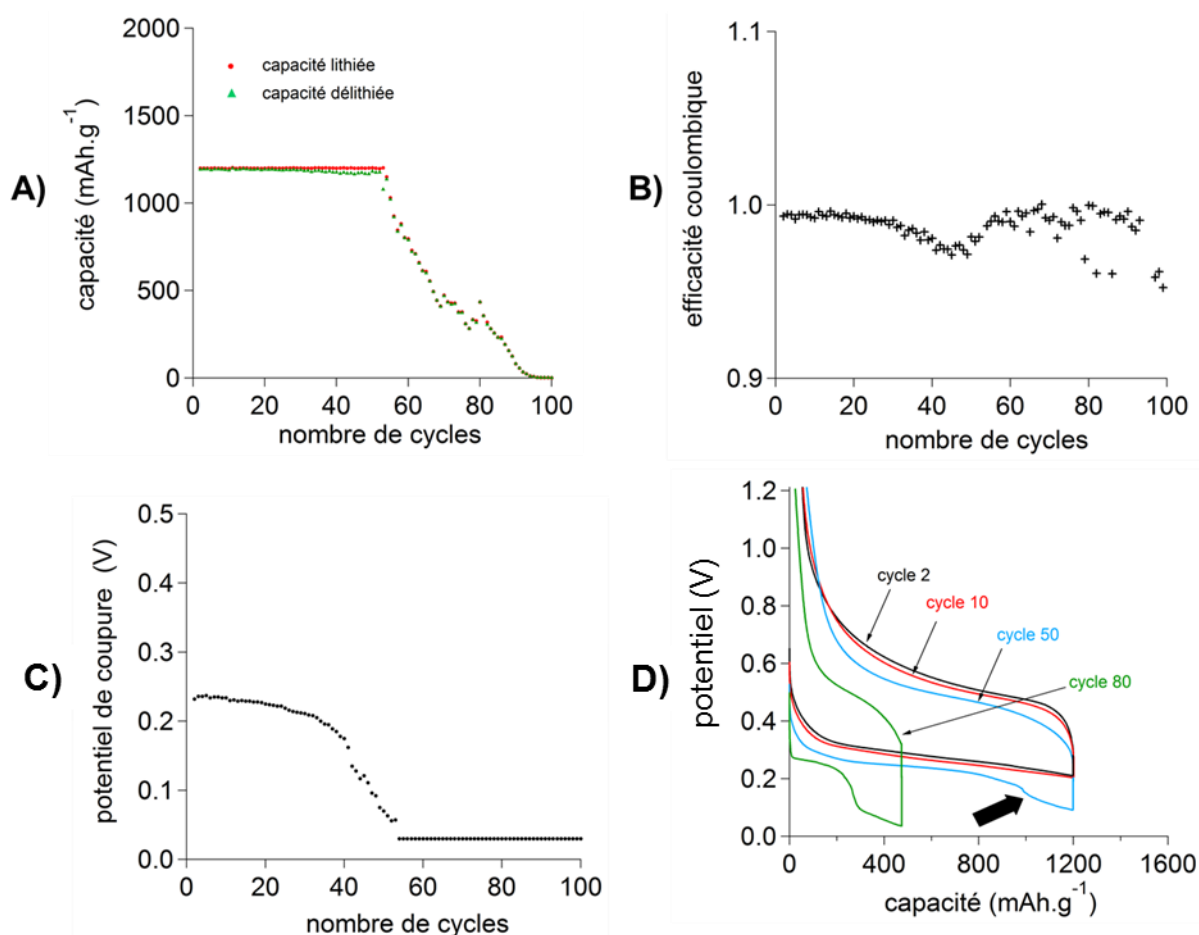


Figure III-26. A) Capacités lithiées et délithiées vs nombre de cycles. B) Efficacité coulombique vs nombre de cycles. C) Potentiel de coupure en fin de lithiation vs nombre de cycles. D) Courbes potentiel / capacité pour les cycles 2, 10, 50 et 80.

III-3-3. Observation par MEB de la surface de l'électrode

La Figure III-27 montre les transformations subies par la surface de l'électrode au cours du cyclage. Les observations ont été réalisées à l'état délithié. L'électrode initiale est identique à celle décrite dans le paragraphe III-1-1. Après 10 cycles, des fractures sont visibles à la surface de l'électrode. La taille de ces fractures est comprise entre quelques centaines de nanomètres et quelques microns. L'apparition de ces fractures n'est pas surprenante et a déjà été rapportée dans la littérature^{349,350}. En outre, elles étaient déjà visibles à la fin du premier cycle (Figure III-2-D)). D'autre part, la morphologie du matériau actif semble avoir légèrement changé : le diamètre des particules a diminué, il est devenu inférieur au diamètre initial égal à ~200 nm. Aucun changement n'est constaté pour les fibres de carbone. Après 100 cycles, (i) les fractures à la surface de l'électrode sont toujours présentes, (ii) le diamètre des particules de silicium a encore baissé pour atteindre ~100 nm et (iii) l'intégrité des fibres de carbone est maintenue.

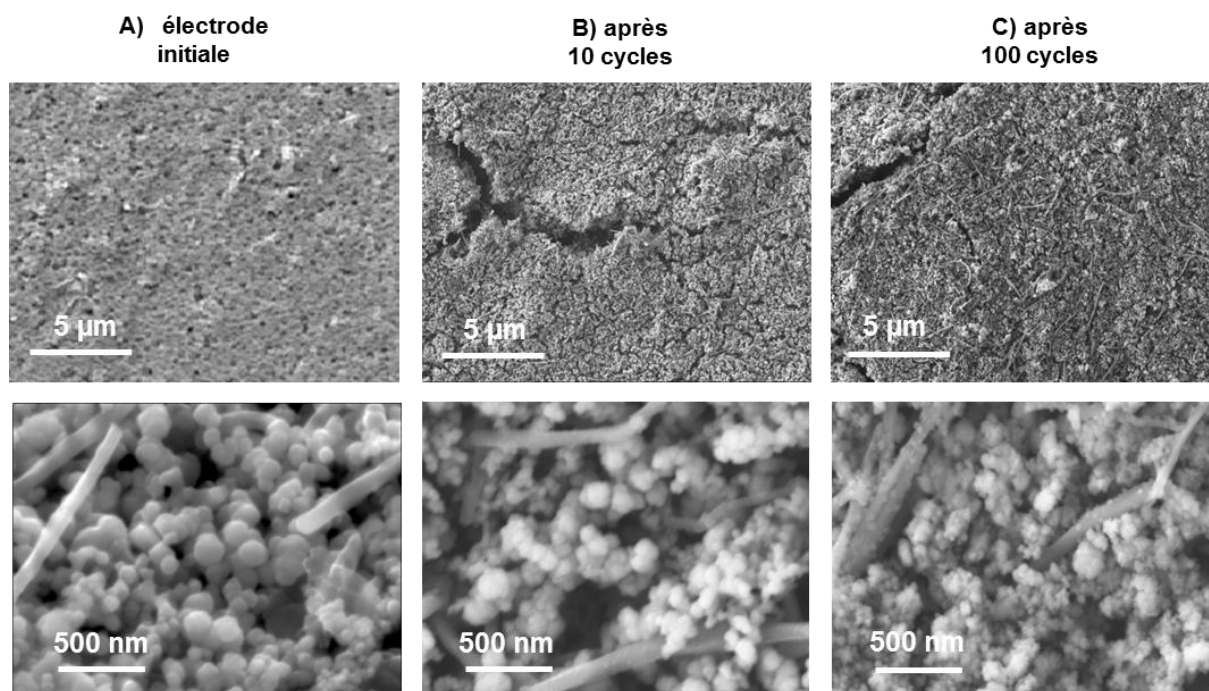


Figure III-27. Images par MEB (échelles de 5 µm et de 500 nm) des électrodes de silicium: A) électrode initiale, B) après 10 cycles, et C) après 100 cycles. Pour B) et C) les électrodes sont observées en fin de délithiation.

³⁴⁹ Larcher, D. ; Beattie, S. ; Morcrette, M. ; Edström, K. ; Jumas, J. –C. ; Tarascon, J. –M. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3759-3772

³⁵⁰ Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Allouche, J. ; Lindgren, F. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1107-1115

III-3-4. Caractérisation par XPS

La Figure III-28 regroupe les spectres XPS obtenus pour les électrodes de silicium après les cycles 1, 10 et 100. Le spectre A) est donc identique à celui présenté Figure III-3. Pour toutes les électrodes analysées, les éléments C, O, F, P et Li sont détectés. Les spectres correspondant à l'élément phosphore, présent en très petite quantité, sont difficilement exploitables et ne sont pas présentés ici. Comme discuté au paragraphe III-1, la présence de ces éléments peut être associée à la réduction de l'électrolyte et à la formation de la SEI lors du cyclage. Pour les trois électrodes, les spectres C 1s, O 1s, F 1s, P 2p et Li 1s obtenus sont très similaires suggérant que la composition de la SEI évolue peu au cours du vieillissement. Néanmoins, la diminution des signaux associés au silicium et aux fibres de carbone indique une augmentation de l'épaisseur de cette couche entre les cycles 1 et 100. Comme décrit dans le paragraphe I-3-3, ce phénomène, déjà observé pour du graphite et du AlSb³⁵¹, n'est pas spécifique aux électrodes de silicium. L'absence de SiO_wF_z est également notable. Ce résultat est en accord avec le modèle proposé par Philippe *et al*³⁵² : c'est l'évolution de la phase SiO₂ qui entraîne l'apparition de SiO_wF_z. En outre, ces résultats démontrent qu'à condition de réduire complètement la couche de silice, il est possible d'éviter la formation de cette phase fluorée à la surface des particules de Si sans utiliser LiFSi comme sel de lithium³⁵³. Cela n'a pas été fait dans le cadre de cette thèse mais il serait intéressant de déterminer les paramètres qui gouvernent la réduction de SiO₂ : conditions de cyclage, matériau actif initial, *etc.*

³⁵¹ Bryngelsson, H. ; Stjern Dahl, M. ; Gustafsson, T. ; Edström, K. *J. Power Sources* **2007**, 174, 970-975

³⁵² Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 394-404

³⁵³ Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9829-9842

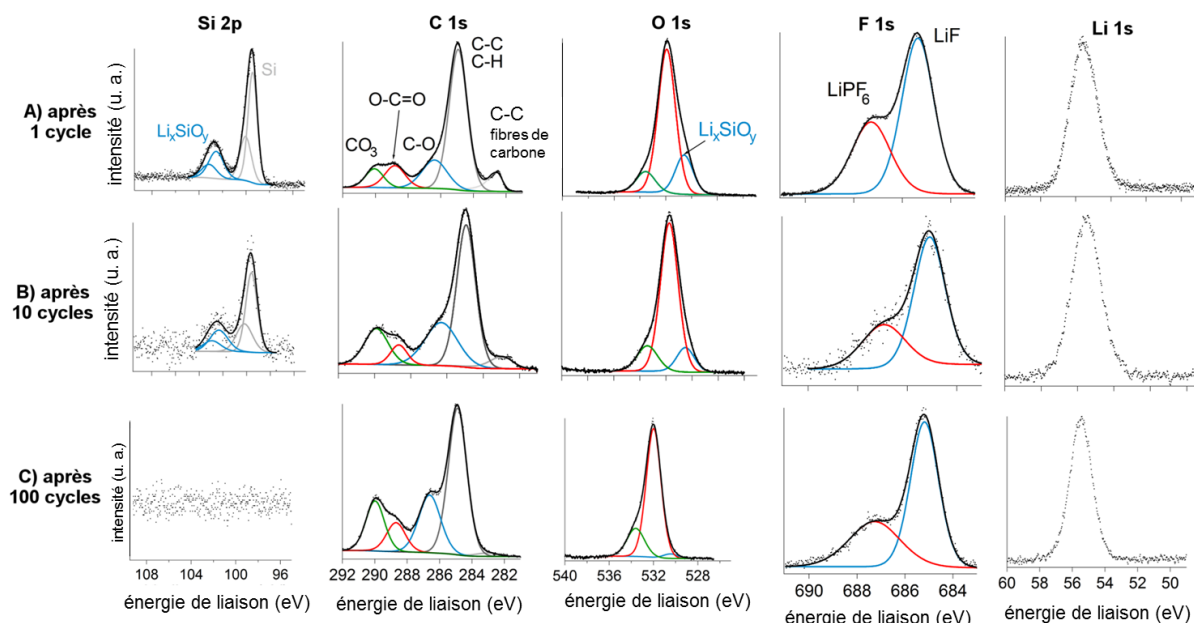


Figure III-28. Spectres XPS Si 2p, C 1s, O 1s, F 1s et Li 1s obtenus à la surface des électrodes A) après 1 cycle, B) après 10 cycles et C) après 100 cycles.

III-3-5. Caractérisation par AES

En suivant le protocole expérimental décrit dans le paragraphe II-2-2-2, des analyses Auger ont été réalisées en fin de lithiation et de délithiation pour les cycles 2, 10, 50 et 80. Pour chacune des huit électrodes, une dizaine de particules localisées en surface ont été analysées. Grâce aux signaux Li KLL et Si LVV et en utilisant l'ARRSF $R_{Li}^{Li_{15}Si_4}$, une composition des alliages Li-Si dans les particules peut être calculée. Pour toutes les particules étudiées, après que la SEI a été retirée sous l'effet de l'abrasion, la teneur en lithium ne varie pas avec le temps d'abrasion, en accord avec les résultats obtenus dans le paragraphe II-2-2-2. La Figure III-29 regroupe les compositions Li_xSi calculées à partir des analyses AES enregistrées après 5 min de décapage ionique ; ce temps correspond très approximativement à une épaisseur abrasée de 50 nm. A la fin des 2^{ème} et 10^{ème} lithiations, les alliages Li_xSi obtenus dans les particules à la surface de l'électrode sont similaires : leur composition varie entre $\sim Li_1Si$ et $\sim Li_2Si$. Après la 50^{ème} lithiation et une capacité lithiée identique, 1200 mAh.g⁻¹, les particules sont davantage lithiées avec des teneurs en lithium comprises entre $Li_{1,5}Si$ et Li_3Si . Après 80 cycles, même si la borne en potentiel de 0,03 V est rapidement atteinte et la capacité lithiée est seulement de 435 mAh.g⁻¹, la concentration en lithium obtenue dans les particules à la surface de l'électrode est encore plus élevée : entre 3 et 4 atomes de Li pour 1 atome de Si. En plus de ces résultats obtenus en fin de lithiation, les analyses réalisées après la délithiation

n'ont pas révélé la présence de lithium allié avec du silicium et ce, pour tous les cycles étudiés.

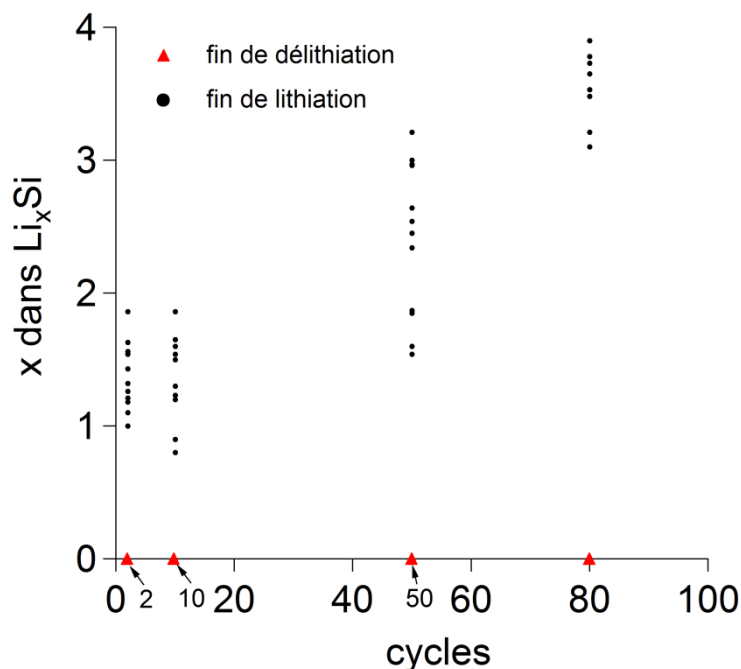


Figure III-29. Compositions Li-Si obtenues par AES dans plusieurs particules (~10) de matériau actif localisées à la surface de l'électrode. Huit électrodes ont été analysées : après 2, 10, 50 et 80 cycles, en fin de lithiation et de délithiation.

III-3-6. Observation par MEB de la tranche de l'électrode

Pour étudier la structure interne des électrodes, le FIB a été utilisé pour réaliser des coupes de l'électrode avant cyclage, après 10 cycles et après 100 cycles. Les échantillons sont observés en fin de délithiation après rinçage suivant le même protocole que celui décrit dans le paragraphe II-2-1-2. De même que pour les analyses XPS et Auger, un système étanche a été utilisé pour transférer les électrodes de la boîte à gants au sas d'introduction de l'appareil. L'équipement est de type FIB Zeiss Nvision® 55. Avant la coupe, une couche de ~2 µm de tungstène est préalablement déposée à la surface des électrodes. La coupe est ensuite réalisée en utilisant d'abord un faisceau de 30 kV / 27 nA puis un faisceau de 30 kV / 700 pA pour le polissage ionique final avant observation.

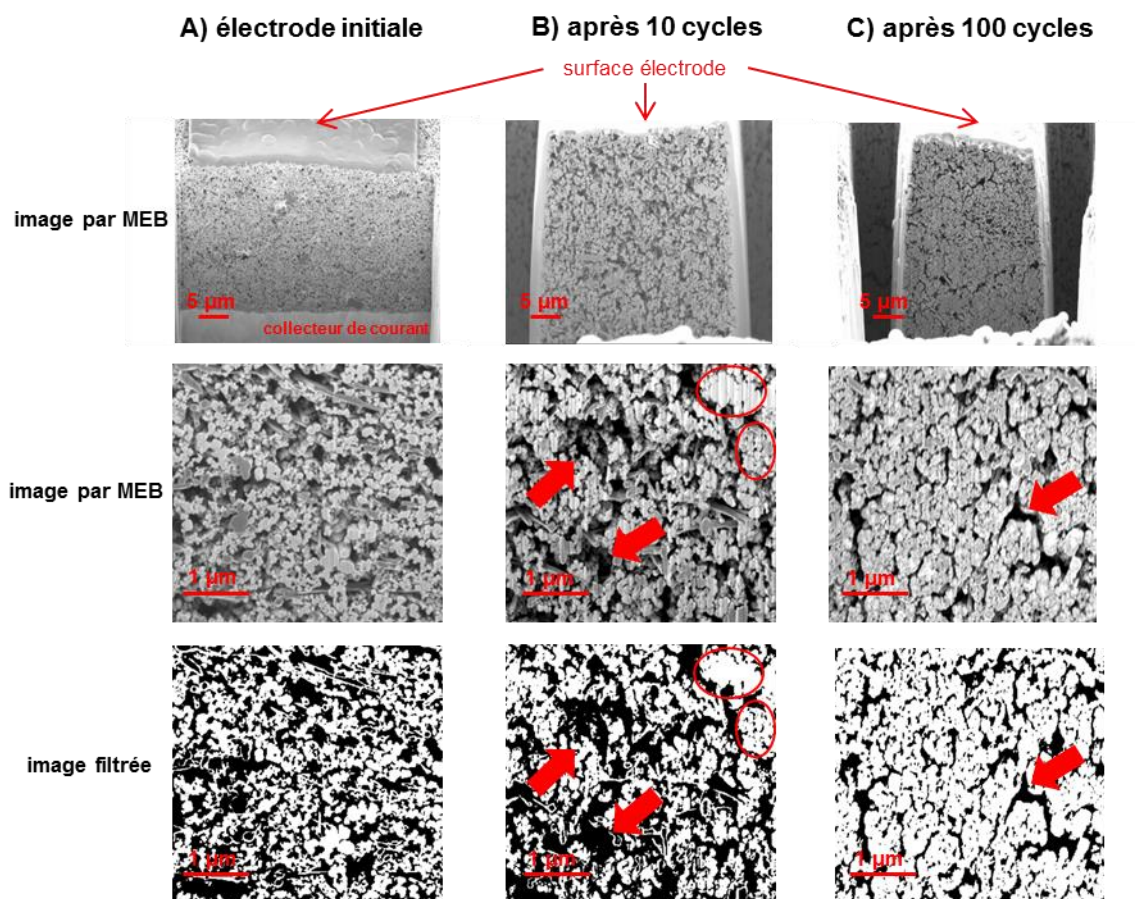


Figure III-30. Images par MEB (échelles de 5 et 1 µm) des électrodes : A) électrode initiale, B) après 10 cycles et C) après 100 cycles. Des représentations filtrées blanc / noir pour les images d'échelle 1 µm sont également présentées. Pour les électrodes B) et C), les observations ont été réalisées en fin de délithiation.

La Figure III-30 regroupe les images par MEB des coupes obtenues pour l'électrode initiale, après 10 cycles et après 100 cycles. Les représentations filtrées blanc / noir pour les images d'échelle 1 µm sont également présentées : la matière située dans le plan de coupe apparaît normalement en blanc et tout ce qui est dans la profondeur de champ est coloré en noir. Cette division a été réalisée à l'aide du logiciel Image J®, elle utilise les différents niveaux de gris de l'image par MEB. Ces niveaux étant difficilement séparables, les représentations filtrées peuvent contenir des anomalies mais elles fournissent une image locale de la porosité au sein de l'électrode.

Le collecteur de courant est visible sur l'image d'échelle 5 µm de l'échantillon avant cyclage ; l'épaisseur de l'électrode initiale peut être déterminée, ~25 µm. Sans surprise, les tailles associées au matériau actif et à l'additif conducteur sont celles déjà observées à la surface de l'électrode (Figure III-2 et III-27). D'après la représentation filtrée, la porosité semble être relativement homogène en termes de taille de pores et répartie uniformément au sein de l'électrode (d'autres images ont été réalisées à différentes distances du collecteur de courant et

les résultats sont très similaires). Après 10 cycles, plusieurs changements importants sont observés. D'abord, le collecteur de courant n'est plus visible sur l'image d'échelle 5 μm indiquant que l'épaisseur de l'électrode a augmenté. Ensuite, des fractures indiquées par les flèches rouges sont apparues au cours du cyclage. Enfin, un phénomène d'agrégation des particules de silicium est clairement mis en évidence avec la formation de plusieurs agrégats de quelques centaines de nanomètres. Ces agrégats sont entourés par des cercles rouges sur les images. Après 100 cycles, la morphologie de l'électrode a encore été profondément modifiée. Elle est constituée d'agrégats micrométriques qui contiennent des pores de quelques dizaines de nanomètres. Ces agrégats sont séparés par des canaux particulièrement étroits et tortueux. L'un d'eux est désigné par une flèche rouge sur l'image d'échelle 1 μm .

III-3-7. Mesures par porosimétrie mercure

D'après ces observations, la porosité de l'électrode semble évoluer fortement au cours du cyclage. Pour tenter d'aller plus loin dans l'analyse, des mesures par porosimétrie mercure ont été réalisées sur des électrodes avant cyclage, après 10 et 100 cycles. La porosimétrie mercure permet de déterminer le volume poreux d'un échantillon ainsi que la distribution de la taille des pores³⁵⁴. A notre connaissance, cette technique d'analyse a été très peu utilisée dans le domaine des électrodes pour accumulateurs Li-ion^{355,356,357,358,359}. Dans le cadre de cette étude, l'équipement est de type Micromeritics® Autopore. La gamme de pression s'étend de 0,01 à 200 MPa correspondant à une taille de pores comprise entre ~200 μm et ~5 nm. Afin d'augmenter le volume poreux des échantillons et ainsi améliorer la précision de la mesure, ce sont des « lots » d'électrodes qui ont été analysés. Toutes les électrodes d'un même « lot » sont bien sûr dans le même état de vieillissement. La masse par « lot » est égale à ~80 mg. Trois « lots » ont donc été analysés : avant cyclage, après 10 cycles et après 100 cycles. Pour les électrodes étudiées après cyclage, elles sont rincées en boîte à gants avant la mesure. Les morceaux d'électrode sont ensuite pesés puis introduits dans le godet du porte-échantillon (Figure III-31 et III-32). Le godet est couvert à l'aide d'un film et le porte échantillon est transporté jusqu'au porosimètre afin de réaliser l'analyse. Le temps de mise à l'air de l'échantillon est estimé à une dizaine de secondes.

³⁵⁴ Leon y Leon, C. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, 76-77, 341-372

³⁵⁵ Carmier, D. ; Vix-Guterl, C. ; Lahaye, J. *Carbon* **2001**, 39, 2181-2186

³⁵⁶ Maheshwari, P. H. ; Nithya, C. ; Jain, S. ; Mathur, R. B. *Electrochim. Acta* **2013**, 92, 55-63

³⁵⁷ Qi, X. ; Blizanac, B. ; DuPasquier, A. ; Oljaca, M. ; Li, J. ; Winter, M. *Carbon* **2013**, 64, 334-340

³⁵⁸ Lundblad, A. ; Schwartz, S. ; Bergman, B. *J. Power Sources* **2000**, 90, 224-230

³⁵⁹ Lagergren, C. ; Lundblad, A. ; Bergman, B. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 2959-2966

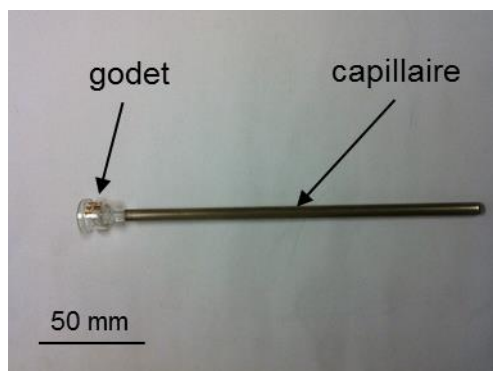


Figure III-31. Porte-échantillon utilisé pour les analyses par porosimétrie mercure.

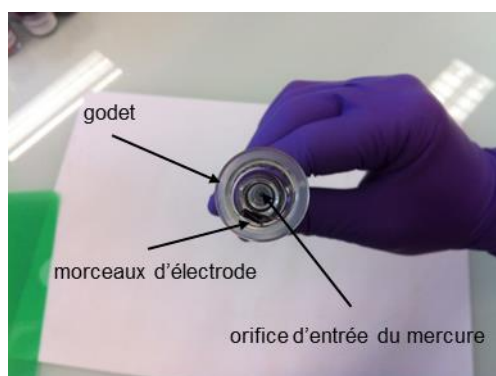


Figure III-32. Porte-échantillon contenant un « lot » d'électrodes.

Pour le calcul de la correspondance entre la pression appliquée et la taille de pores, les pores sont considérés comme étant des cylindres de diamètre D et la loi de Laplace est utilisée :

$$D = \frac{-4\gamma\cos\theta}{P}$$

γ représente la tension de surface du mercure prise ici égale à $0,48 \text{ N.m}^{-1}$ et θ l'angle de goutte, fixé généralement à 130° . Ainsi, lorsque la pression appliquée est égale à P , les pores dont le diamètre est supérieur à D se remplissent de mercure, les autres restant vides. Nous sommes conscients que considérer les pores des électrodes comme des cylindres est une forte approximation (Figure III-30). D'autre part, (i) les faibles masses des échantillons analysés et volumes poreux associés rendent difficile l'obtention de mesures précises et fiables, (ii) l'interprétation des courbes d'intrusion / retrait du mercure est souvent sujette à débat et (iii) l'interaction du mercure et de l'électrode, en particulier avec la SEI et spécialement à hautes pressions n'est pas connue. Cependant, nous pensons que les résultats décrits ci-après permettent de dégager certaines tendances intéressantes.

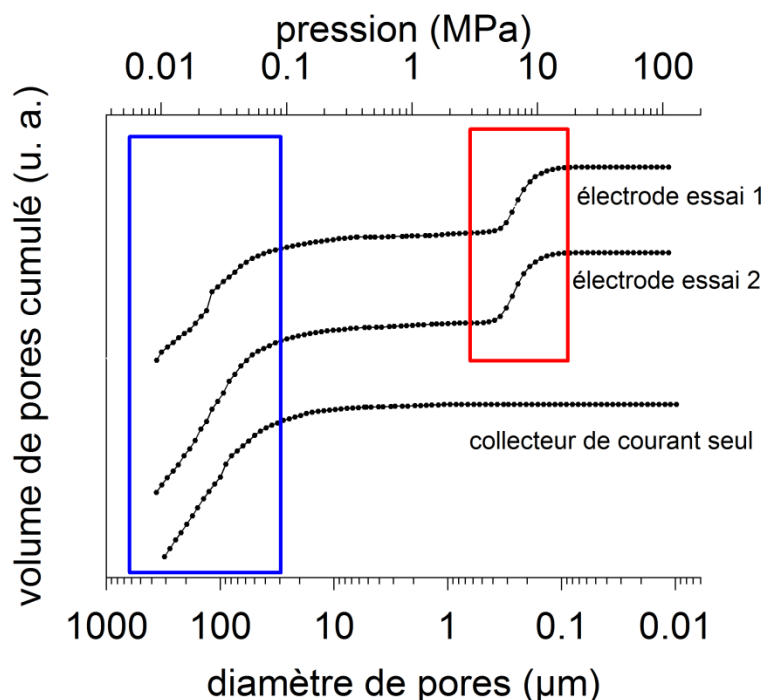


Figure III-33. Analyses par porosimétrie mercure de deux « lots » d'électrodes avant cyclage et d'un « lot » de cuivre seul.

La Figure III-33 montre les courbes d'intrusion du mercure obtenues pour (i) deux « lots » distincts d'électrodes à l'état initial et (ii) un « lot » constitué simplement de morceaux de collecteur de courant non enduits. La masse de ce dernier « lot » est également de l'ordre de 80 mg. Les résultats obtenus pour les deux lots d'électrodes sont très similaires indiquant que la mesure semble reproductible. Deux catégories de pore bien distinctes, entourées par les rectangles bleu et rouge, sont observées. La première, en bleu, correspond à une intrusion de mercure à basse pression dans des pores de l'ordre de 100 μm. Cette « porosité » pourrait être associée au remplissage de l'inter feuillets entre les différents morceaux d'électrodes du lot (Figure III-32). La deuxième intrusion, en rouge, survient lorsque la pression est de quelques MPa correspondant à un diamètre de pores de ~400 nm. Cette taille de pores est en bon accord avec les images par MEB de la coupe (Figure III-30-A)) et pourrait être reliée à la porosité de l'électrode. Les résultats obtenus pour le « lot » de morceaux de cuivre, supposé sans porosité, confirment ces hypothèses : seule l'intrusion correspondant à l'inter feuillets est observée. Le volume poreux des électrodes peut être déterminé simplement en utilisant le volume de mercure correspondant à l'intrusion dans les pores nanométriques, il est indiqué et discuté à la fin du présent paragraphe (Tableau III-7).

La Figure III-34 montre les courbes d'intrusion et de retrait du mercure pour le lot d'électrodes après 10 cycles. La porosité est considérablement modifiée : le diamètre initial de

pores de ~ 400 nm n'est plus du tout observé. A sa place, deux échelles bien distinctes de porosité apparaissent. La première est de taille micrométrique et la deuxième est associée à des pores de diamètre inférieur à 100 nm. Ces résultats sont en bon accord avec les images par MEB de la coupe de l'électrode (Figure III-30-B)). La porosité micrométrique peut être associée aux fractures et les pores nanométriques aux pores à l'intérieur et / ou entre les agrégats. La courbe de retrait met en évidence la présence d'un volume piégé qui pourrait être reliée à la tortuosité de l'électrode et à un phénomène de « bouteilles d'encre »³⁶⁰.

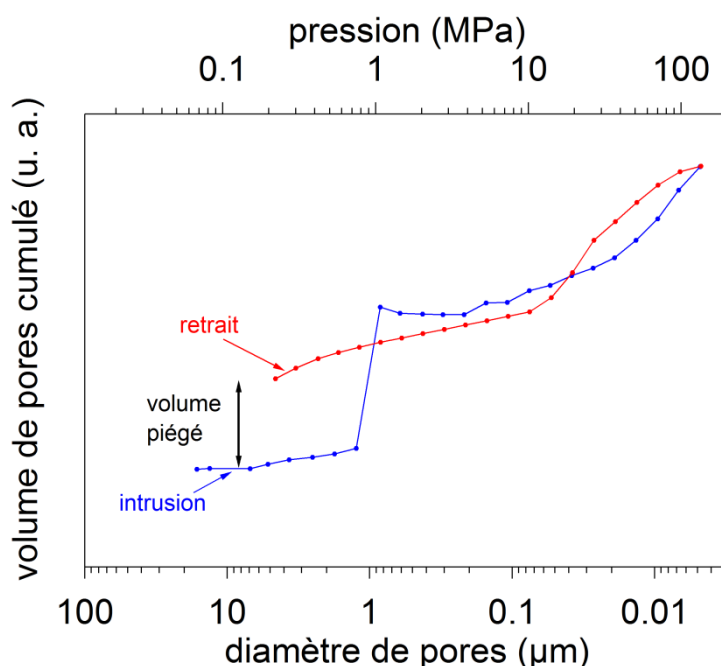


Figure III-34. Courbe d'intrusion / retrait pour un lot d'électrodes après 10 cycles

La Figure III-35 montre les courbes d'intrusion et de retrait du mercure pour le lot d'électrodes après 100 cycles : la porosité micrométrique a complètement disparu, seuls les pores de diamètre inférieur à 100 nm sont visibles. Rapporté au volume poreux total, le volume piégé est supérieur à celui observé après 10 cycles ce qui pourrait correspondre à une augmentation de la tortuosité de l'électrode. Ces résultats peuvent encore être reliés aux images par MEB de la coupe (Figure III-30-C)) sur lesquelles ne sont visibles que des agrégats poreux et des canaux étroits et tortueux.

³⁶⁰ Leon y Leon, C. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, 76-77, 341-372

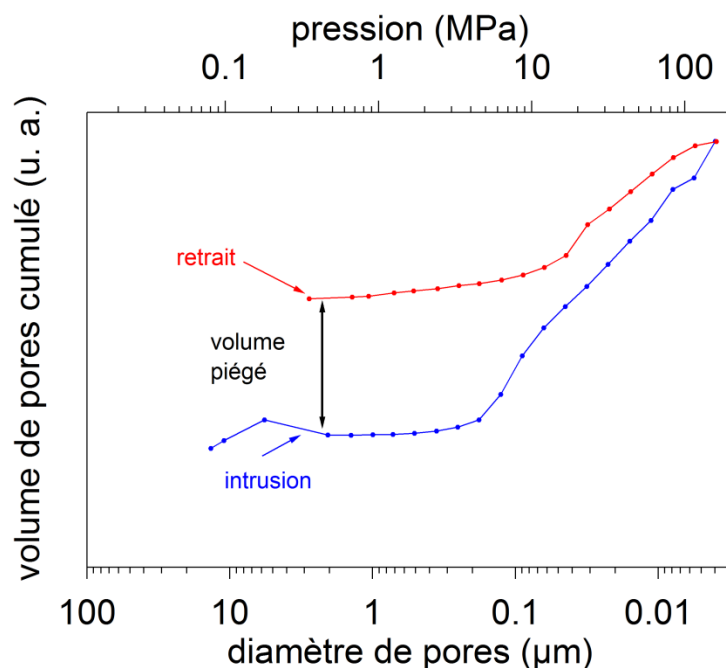


Figure III-35. Courbe d'intrusion / retrait pour un lot d'électrodes après 100 cycles

D'après les observations des coupes et les mesures de porosimétrie mercure, une valeur de porosité peut être estimée pour chaque électrode. La porosité obtenue grâce aux analyses par MEB utilise la représentation filtrée, elle est égale au rapport entre l'aire colorée en noir et la surface totale de l'image. Comme évoqué précédemment, la porosité déduite de l'intrusion du mercure ne tient pas compte du volume issu du remplissage de l'inter feuillets. Le Tableau III-7 regroupe les valeurs obtenues avant cyclage, après 10 cycles et après 100 cycles. Les masses et épaisseurs ont également été mesurées et sont indiquées dans le tableau. L'épaisseur est celle de l'électrode seule sans le collecteur de courant et la masse est rapportée à la masse initiale de l'électrode M_i . Au cours du cyclage, la masse et l'épaisseur de l'électrode augmentent. Ces phénomènes ont déjà été observés^{361,362}. Concernant la porosité, le premier fait remarquable est la différence entre les valeurs issues des analyses par MEB et par intrusion de mercure. Comme décrit précédemment, plusieurs sources d'incertitude sont associées aux deux techniques ; il est difficile de trancher et de déterminer une valeur absolue de la porosité des électrodes. Néanmoins, son évolution au cours du cyclage est similaire dans les deux cas. Au cours des 10 premiers cycles, la porosité augmente, en accord avec les valeurs de masse et d'épaisseur : après 10 cycles, la masse est très proche de la masse initiale tandis que l'épaisseur a augmenté. Après 100 cycles, en utilisant les deux techniques, la

³⁶¹ Bridel, J. -S.; Azaïs, T. ; Morcrette, M. ; Tarascon, J. -M. ; Larcher, D. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 1229-1241.

³⁶² Mazouzi, D. ; Delpuech, N. ; Oumellal, Y. ; Gauthier, M. ; Cerbelaud, M. ; Gaubicher, J. ; Dupré, N. ; Moreau, P. ; Guyomard, D. ; Roué, L. ; Lestriez, B. *J. Power Sources* **2012**, 220, 180-184

porosité a chuté de façon importante et est même devenue inférieure à la porosité de l'électrode initiale.

	Porosité par FIB	Porosité par intrusion de Hg	Masse	Epaisseur
Electrode initiale	43%	59%	M_i	25 μm
Après 10 cycles	57%	74%	1,2 M_i	34 μm
Après 100 cycles	29%	30%	3,1 M_i	58 μm

Tableau III-7. Valeurs des porosités calculées grâce aux résultats obtenus par FIB et porosimétrie mercure à l'état initial, après 10 cycles et après 100 cycles. Les masses et épaisseurs des électrodes sont également indiquées.

III-3-8. Mesures par SIE

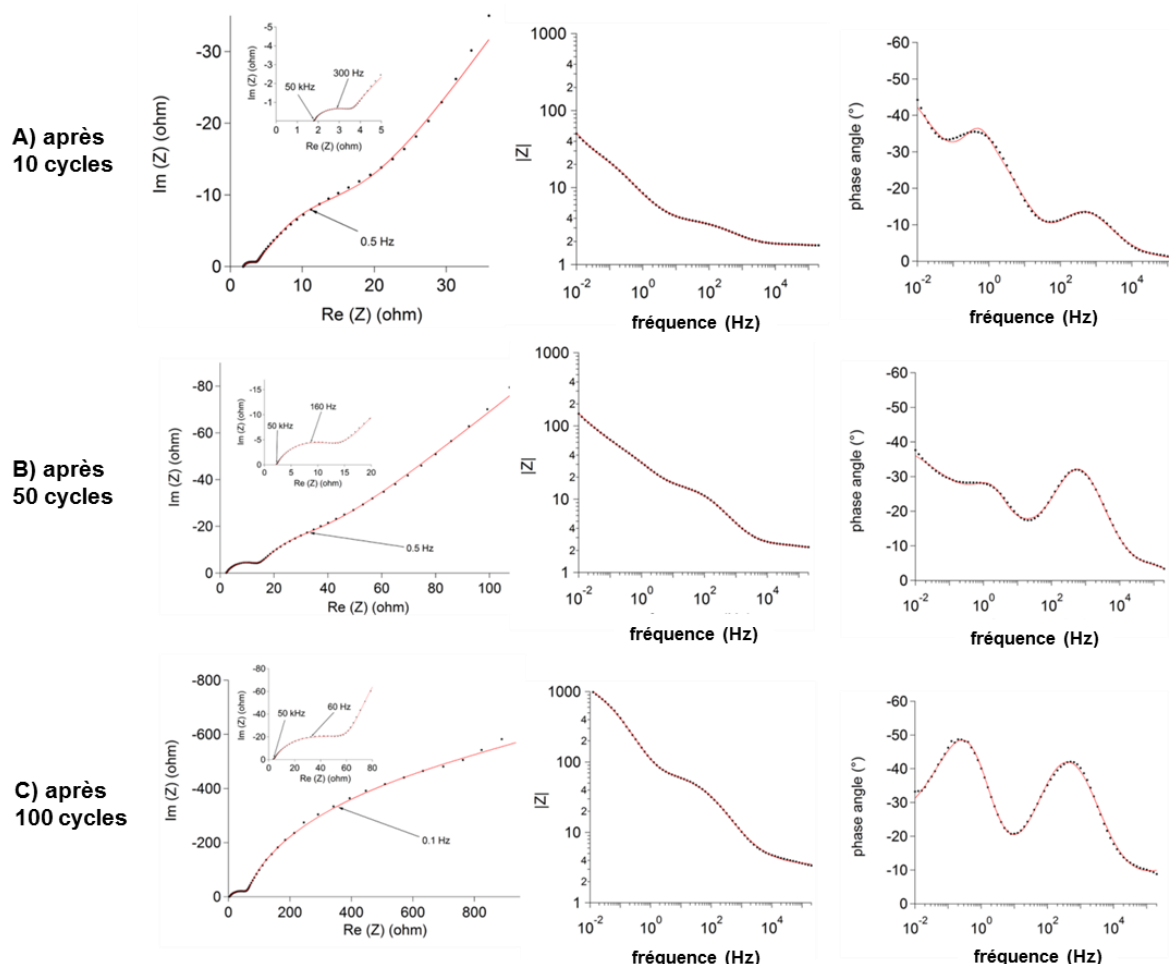


Figure III-36. Diagrammes de Nyquist et de Bode obtenus pour les électrodes de silicium A) après 10 cycles, B) après 50 cycles et C) après 100 cycles. Les données expérimentales (●) et modélisées (---) sont représentées.

En suivant le protocole décrit paragraphe III-2-2-1, des mesures impédancemétriques ont été réalisées tous les dix cycles. Afin de simplifier la modélisation des spectres et de s'affranchir de la boucle inductive, les analyses ont été réalisées en fin de délithiation alors que le potentiel de l'électrode est supérieur à 0,35 V (paragraphe III-2). La Figure III-36 regroupe les résultats obtenus après les cycles 10, 50 et 100. Les spectres modélisés, discutés ci-après, sont également représentés en rouge.

En accord avec la dégradation des performances électrochimiques au cours du cyclage (Figure III-26), le premier fait remarquable est l'augmentation spectaculaire du module de l'impédance : il passe de $\sim 40 \Omega$ après 10 cycles à $\sim 1000 \Omega$ après 100 cycles. Deux demi-cercles sont visibles à HF. Grâce aux résultats préliminaires obtenus dans le paragraphe III-2, le premier demi-cercle peut être attribué à la présence de la SEI et le deuxième au processus de transfert de charge. Le maintien de la fréquence caractéristique associée à la SEI, $f_{SEI} \sim 50$ kHz, au cours du vieillissement indique la stabilité chimique de cette couche, en accord avec les analyses XPS (Figure III-28). En revanche, la diminution de la fréquence caractéristique du transfert de charge, qui passe de près de 300 Hz après 10 cycles à moins de 60 Hz après 100 cycles indique que ce processus électrochimique devient plus lent lors du vieillissement de l'électrode. En plus de ces deux demi-cercles, un phénomène impédant à BF, $\sim 0,5$ Hz, est systématiquement observé. En outre, dans notre cas, il est visible très tôt au cours du cyclage, dès le 10^{ème} cycle, alors que l'électrode cycle relativement bien (Figure III-26). Ce bon comportement électrochimique n'est pas compatible avec un phénomène interfacial supplémentaire aussi lent. En fait, comme évoqué dans le paragraphe III-2-1, cette gamme de fréquence est généralement associée aux processus de diffusion des ions Li^+ dans le matériau actif. Le silicium utilisé étant de taille nanométrique, il est peu probable que ce phénomène impédant à $\sim 0,5$ Hz soit associé à la diffusion semi-infinie du lithium dans le matériau actif. Comme suggéré par Oumellal *et al*³⁶³ et au regard de nos observations des coupes d'électrode et de nos mesures par porosimétrie mercure (Figures III-30, III-34 et III-35), nous pensons que cette courbure BF est plutôt reliée à une diffusion gênée du lithium au sein de l'électrode poreuse, ce qui limite l'apport de matière. Afin de pouvoir le démontrer et l'étudier en détails, la porosité de l'électrode doit être modélisée. A partir de publications antérieures^{364,365,366,367,368,369,370,371,372} et en particulier en utilisant les travaux de De Levie³⁶⁴,

³⁶³ Oumellal, Y. ; Delpuech, N. ; Mazouzi, D. ; Dupré, N. ; Gaubicher, J. ; Moreau, P. ; Soudan, P. ; Lestriez, B. ; Guyomard, D. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6201-6208

³⁶⁴ De Levie, R. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Wiley Interscience Ed: New York, **1967**

nous sommes parvenus au circuit électrique équivalent représenté Figure III-37-a) pour modéliser la région BF des spectres. Les équations utilisées sont rassemblées dans l'annexe « Lignes de transmission modifiées pour la modélisation d'électrodes poreuses à base de Si nanométrique ». Pour la modélisation que nous avons choisie ici, les pores sont électrochimiquement inactifs : le transfert de charge et la charge de la double couche ne sont pas distribués dans les pores. Ainsi, dans ce modèle, les pores sont décrits individuellement par une association de R_p et C_p , ils peuvent être vus comme des réservoirs d'électrolyte confiné induisant une polarisation supplémentaire. Afin d'évaluer, le plus simplement possible, la nature poreuse de l'électrode, nous faisons ici l'approximation que tous les pores sont identiques en termes de volume et de forme. N_p et R_p représentent respectivement le nombre de pores et la résistance de l'électrolyte au sein d'un pore. N_p peut ainsi être considéré comme le nombre de pores nécessaires pour modéliser la porosité au sein de l'électrode et R_p comme le volume d'un pore. Le produit $N_p R_p$ est donc relié à la porosité totale de l'électrode, « équivalente électriquement ». Finalement, les spectres expérimentaux sont modélisés en utilisant le circuit équivalent complet représenté Figure III-37-b) ; le Tableau III-8 rassemble les paramètres électriques obtenus à la fin des cycles 10, 30, 40, 50, 80 et 100.

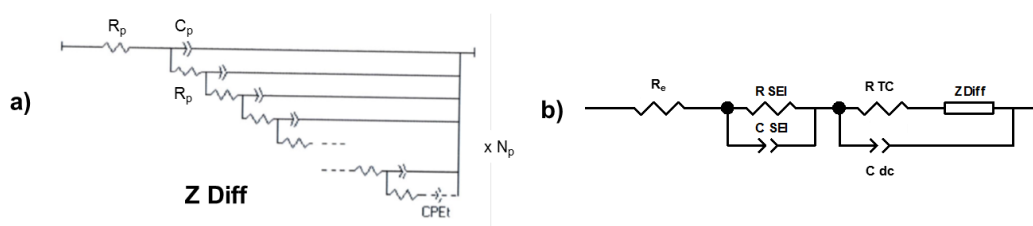


Figure III-37. Circuit équivalent pour modéliser a) la région BF et b) la totalité, des spectres d'impédance.

³⁶⁵ Keddam, M. ; Rakotomavo, C. ; Takenouti, H. *J. Appl. Electrochem.* **1984**, 14, 437-448

³⁶⁶ Lefebvre, M. ; Martin, R. ; Pickup, P. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, 2, 259-261

³⁶⁷ Bisquert, J. ; Garcia-Belmonte, G. ; Fabregat-Santiago, F. ; Compte, A. *Electrochem. Comm.* **1999**, 1, 429-435

³⁶⁸ Bisquert, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 4185-4192

³⁶⁹ Qu, D. *J. Power Sources* **2001**, 102, 270-276

³⁷⁰ Hasbach, A. ; Retter, U. ; Siegler, K. ; Kautek, W. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 561, 29-35

³⁷¹ La Mantia, F. ; Vetter, J. ; Novak, P. *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 4109-4121

³⁷² Troltzsch, U. ; Kanoun, O. *Electrochim. Acta* **2012**, 75, 347-356

	R_e (Ω)	R_{SEI} (Ω)	f_{SEI} (Hz)	R_{TC} (Ω)	f_{TC} (Hz)	N_p	R_p (Ω)	$N_p \times R_p$ (Ω)	$ Z _{BF}$ (Ω)
après 10 cycles	1,7	0,081	50k	0,1	300	8	2,15	17,2	35
après 30 cycles	2	0,1	39k	1,02	251	10	2,06	20,6	40
après 40 cycles	1,9	0,097	45k	0,65	199	6	3,7	22,2	45
après 50 cycles	2,1	0,17	50k	11,61	158	20	0,95	19	60
après 80 cycles	2	1,63	45k	15,94	126	30	0,32	9,6	200
après 100 cycles	3,37	9,426	50k	66,2	60	35	0,28	9,8	900

Tableau III-8. Valeurs obtenues pour les différents paramètres électriques du circuit équivalent représenté Figure III-37-b) au cours du cyclage. $|Z|_{BF}$ est le module de l'impédance correspondant à la gamme de fréquence 1-0,01 Hz.

La légère augmentation de R_e au cours du cyclage indique une diminution de la conductivité ionique de l'électrolyte. Si R_{TC} augmente significativement, l'augmentation de l'impédance totale est principalement due à $|Z|_{BF}$ qui correspond à l'impédance dans la gamme de fréquence 1-0,01 Hz, associée à la difficile diffusion des ions lithium au sein de l'électrode.

III-3-9. Discussion

III-3-9-1. Le matériau actif

D'après les images de la surface de l'électrode (Figure III-27), l'insertion / désinsertion de lithium a un impact sur la morphologie du matériau actif. Le diamètre apparent des particules de silicium semble décroître au cours du cyclage, de ~200 nm pour l'électrode initiale à moins de 100 nm après 100 cycles. Ce résultat était plutôt inattendu. En effet, comme les électrodes subissent un premier cycle électrochimique complet, nous pouvons considérer qu'à partir du 2^{ème} cycle, la quasi-totalité du silicium est amorphe. Selon McDowell *et al*³⁷³, les particules de silicium amorphe, dont le diamètre est inférieur à 870 nm, ne doivent pas se fracturer ou se pulvériser lors de la lithiation / délithiation. Néanmoins, comme suggéré dans le paragraphe III-1-1, le comportement des particules de silicium dans un environnement d'électrode est probablement bien différent de celui de particules isolées. Un phénomène de frittage entre des particules voisines survient lors de l'expansion volumique du matériau actif. Lors de la délithiation, les particules de silicium ne retrouvent pas leur morphologie initiale ; la désinsertion du lithium semble conduire à la formation de particules plus petites et / ou

³⁷³ McDowell, M. T. ; Lee, S. W. ; Harris, J. T. ; Korgel, B. A. ; Wang, C. ; Nix, W. D. ; Cui, Y. *Nano Lett.* **2013**, 13, 758-764

d'agrégats (Figure III-30). En utilisant les analyses par RMN réalisées par Oumellal *et al*³⁶³ sur un système électrochimique comparable, nous pouvons supposer qu'il n'y a pas de lithium allié avec du silicium piégé au sein de ces agrégats. Néanmoins, ce mouvement de particules qui se produit lors de l'insertion / désinsertion du lithium engendre des changements importants concernant la morphologie globale de l'électrode.

III-3-9-2. La structure de l'électrode et les mécanismes de (dé)lithiation

Durant les premiers cycles, l'épaisseur de l'électrode augmente fortement. Ce phénomène s'accompagne d'une transformation complète de la porosité de l'électrode concernant (i) sa valeur et (ii) la distribution de la taille des pores. Il semble difficile de déterminer une valeur absolue de la porosité ; néanmoins, une augmentation de celle-ci est constatée en utilisant aussi bien les observations des coupes que les résultats de porosimétrie mercure (Tableau III-7). En outre, les analyses par intrusion Hg mettent clairement en évidence l'apparition de deux échelles de porosité qui n'existaient pas initialement : la première, micrométrique, et la seconde correspondant à un diamètre de pores inférieur à 100 nm. A cause de cette porosité très hétérogène, la diffusion des ions lithium au sein de l'électrode est gênée et engendre un phénomène impédant. En comparaison des résultats obtenus par la suite au cours du cyclage, les valeurs calculées pour les paramètres N_p et R_p , respectivement 8 et 2,15 Ω , correspondent à un électrolyte réparti dans l'électrode dans un petit nombre de pores mais de taille importante (Tableau III-8). Cette diffusion particulière des ions Li^+ ne semble pas avoir d'effet sur l'homogénéité de la lithiation des particules au sein de l'électrode. D'après les résultats AES obtenus à la fin des 2^{ème} et 10^{ème} lithiations (Figure III-29), les particules localisées en surface de l'électrode sont constituées de l'alliage $\sim Li_{1,5}Si$. Cette composition correspond à une concentration en lithium égale à un tiers de celle contenue dans $Li_{3,75}Si$, en bon accord avec une capacité de 1200 mAh.g⁻¹ répartie de façon homogène dans l'électrode. Les résultats électrochimiques concernant (i) les courbes de lithiation / délithiation (Figure III-28-D)) et (ii) les mesures impédancémétriques (Tableau III-8) sont relativement stables jusqu'au 40^{ème} cycle. Néanmoins, au cours de ces 40 premiers cycles, la faible efficacité coulombique de $\sim 99\%$ indique qu'une partie des électrons est consommée de manière irréversible à chaque cycle. Comme décrit dans le paragraphe I-3-3, ce phénomène peut être associé à la génération permanente de produits de SEI à la surface des particules de silicium au cours du cyclage. Rappelons par ailleurs que les résultats impédancémétriques décrits dans les paragraphes III-2-4 et III-2-5 ont également souligné l'instabilité de cette couche de passivation. Les analyses XPS indiquent que la composition de la SEI varie très peu lors du

vieillessement ; elle est constituée en particulier des produits Li_2CO_3 et LiF qui contiennent du lithium. Cette consommation continue d'ions lithium est à l'origine d'une baisse de la concentration en Li^+ dans l'électrolyte, ce qui pourrait expliquer une légère diminution de sa conductivité ionique et une augmentation de la résistance associée, R_e , au cours du cyclage (Tableau III-8). Par ailleurs, R_{SEI} est très stable durant les 50 premiers cycles. Cette évolution indique que l'épaisseur de SEI à la surface des particules est constante au moins jusqu'au 50^{ème} cycle, en bon accord avec les analyses XPS réalisées par Philippe *et al*³⁷⁴. Nous pouvons donc supposer qu'au cours du cyclage, une partie de la SEI ne reste pas fixée aux particules mais s'accumule à l'intérieur des pores de l'électrode, dont certains sont de taille micrométrique, comme mentionné précédemment. En outre, cette hypothèse est en accord avec la « respiration » de la SEI constatée au cours du deuxième cycle électrochimique (paragraphes III-2-3 et III-2-4). L'obstruction partielle des pores n'a pas un impact important sur l'impédance du système durant les 40 premiers cycles. Cependant, à partir du 50^{ème} cycle, l'augmentation très importante de $|Z|_{\text{BF}}$ indique que la diffusion des ions Li^+ en est fortement affectée. Parallèlement, les mécanismes de lithiation sont touchés. La composition des alliages Li-Si observée par spectroscopie Auger dans les particules localisées à la surface de l'électrode à la fin de la 50^{ème} lithiation est passée à $\sim\text{Li}_{2,5}\text{Si}$. Comme il n'y a pas de lithium allié à du silicium détecté en fin de délithiation, cette forte concentration en Li ne peut pas être associée à du lithium piégé dans ces particules lors des cycles précédents. La présence de ces alliages riches en lithium est par ailleurs en accord avec la diminution du potentiel de coupure (Figure III-26-C)). Comme la capacité lithiée du 50^{ème} cycle est toujours de 1200 mAh.g^{-1} , ces résultats indiquent que la lithiation est à présent hétérogène. Si les particules de la surface de l'électrode sont plus lithiées, nous pouvons supposer que le matériau actif situé dans le cœur de l'électrode, là où la diffusion des ions Li^+ est la plus gênée par l'obstruction des pores, contient moins de lithium. Lorsque le cyclage se poursuit, tous ces phénomènes s'amplifient : (i) augmentation importante de $|Z|_{\text{BF}}$ (Tableau III-8), (ii) diminution rapide du potentiel de coupure de fin de lithiation jusqu'à atteindre 0,03 V (Figure III-26-C)) et (iii) augmentation de la teneur en lithium dans les alliages Li-Si pour les particules localisées en surface de l'électrode (Figure III-29). En outre, la lithiation / délithiation complète de ces particules qui sont situées le plus loin du collecteur de courant, confirme que la perte de capacité observée pour ces électrodes de silicium nanométrique est principalement liée à une limitation ionique et non électronique. Au 100^{ème} cycle, le lithium ne peut plus du tout être

³⁷⁴ Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 394-404

inséré dans l'électrode. La porosité a alors considérablement diminué, comparée à celle des premiers cycles (Tableau III-7). De plus, les analyses par porosimétrie mercure indiquent que la porosité micrométrique, certainement complètement remplie par des produits de SEI a disparu ; seuls des pores dont le diamètre est inférieur à 80 nm sont majoritairement observés. La diminution de la porosité s'accompagne d'une augmentation importante de R_{SEI} qui passe de $\sim 0,1 \Omega$ au 50^{ème} cycle à $\sim 10 \Omega$ après 100 cycles : la SEI continuellement formée s'accumule dans un premier temps dans les pores jusqu'à leur obstruction puis à la surface des particules. Ce phénomène conduit progressivement à une augmentation de l'épaisseur de SEI à l'origine d'une hausse de la résistance associée. Par ailleurs, après 100 cycles, les valeurs obtenues pour N_p et R_p , respectivement 35 et $0,28 \Omega$ (Tableau III-8) modélisent un électrolyte réparti dans de nombreux pores mais, cette fois, de petite taille, en bon accord avec les analyses expérimentales décrites précédemment. Le produit $N_p R_p$ a quant à lui considérablement diminué entre les 10^{ème} et 100^{ème} cycles ; ce résultat correspond à une baisse de la porosité globale de l'électrode et conforte notre modèle de circuit équivalent. Par ailleurs, les résultats issus de la modélisation des spectres d'impédance, développés dans l'annexe « Lignes de transmission modifiées pour la modélisation d'électrodes poreuses à base de Si nanométrique », permettent également d'estimer les coefficients de diffusion du lithium au sein des pores, D_{Li} . Après 10 cycles, pour un diamètre de pore moyen égal à 1 micron, D_{Li} est égal à $\sim 10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Cette valeur est 10^4 fois inférieure à celle obtenue pour l'électrolyte liquide frais utilisé ($\rho = 93,5 \Omega.\text{cm}$ à 25°C ³⁷⁵ et $D_{Li} \sim 2.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ³⁷⁶) et justifie que la diffusion des ions Li^+ dans l'électrode soit très clairement visible sur les spectres impédancemétriques. Après 100 cycles, en considérant que le diamètre moyen des pores est cette fois de 50 nm et que la résistivité de l'électrolyte est celle d'une SEI solide ($\rho = 10^7 \Omega.\text{cm}$, calculé à partir de R_{SEI} issu du Tableau III-8 et de la relation (III-4)), on obtient D_{Li} inférieur à $10^{-16} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Cette dernière valeur, 100 fois inférieure au coefficient de diffusion dans un matériau de type LiFePO_4 ³⁷⁷, explique la très faible capacité observée pour nos électrodes de silicium après 100 cycles.

III-3-10. Modèle de dégradation proposé

En utilisant plusieurs techniques de caractérisation permettant d'étudier différents aspects du cyclage, les mécanismes de dégradation d'une électrode de silicium nanométrique ont pu être

³⁷⁵ Schmidt, M. ; Heider, U. ; Kuehner, A. ; Oesten, R. ; Jungnitz, M. ; Ignatev, N. ; Sartori, P. *J. Power Sources* **2001**, 97-98, 557

³⁷⁶ Ole Valoen, L. ; Reimers, J., données obtenues de E-one Moli Energy (Canada)

³⁷⁷ Franger, S. ; Le Cras, F. ; Bourbon, C. ; Rouault, H. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 5, A231-A233

analysés. En particulier, grâce aux observations par MEB des coupes d'électrode et des mesures par porosimétrie mercure, la distribution de la taille des pores a pu être observée au cours du cyclage. La Figure III-38 résume les résultats obtenus. Les premiers cycles conduisent à la formation d'une porosité micrométrique qui n'est pas présente initialement. Durant les cycles suivants, une partie de la SEI qui est générée continuellement ne reste pas fixée à la surface des particules mais s'accumule dans ces pores de taille importante. Malgré ce phénomène qui survient rapidement au cours du cyclage, la lithiation est homogène au sein de l'électrode. Néanmoins, à partir du 50^{ème} cycle, la percolation ionique n'est plus assurée. Lors du processus de lithiation, des particules de silicium plutôt localisées à la surface de l'électrode sont davantage lithiées tandis la quantité de lithium qui s'insère dans le cœur de l'électrode diminue. Lorsque le cyclage se poursuit, l'électrode devient complètement bloquée ou « asphyxiée » d'un point de vue ionique ; cela se traduit par une chute rapide de la capacité.

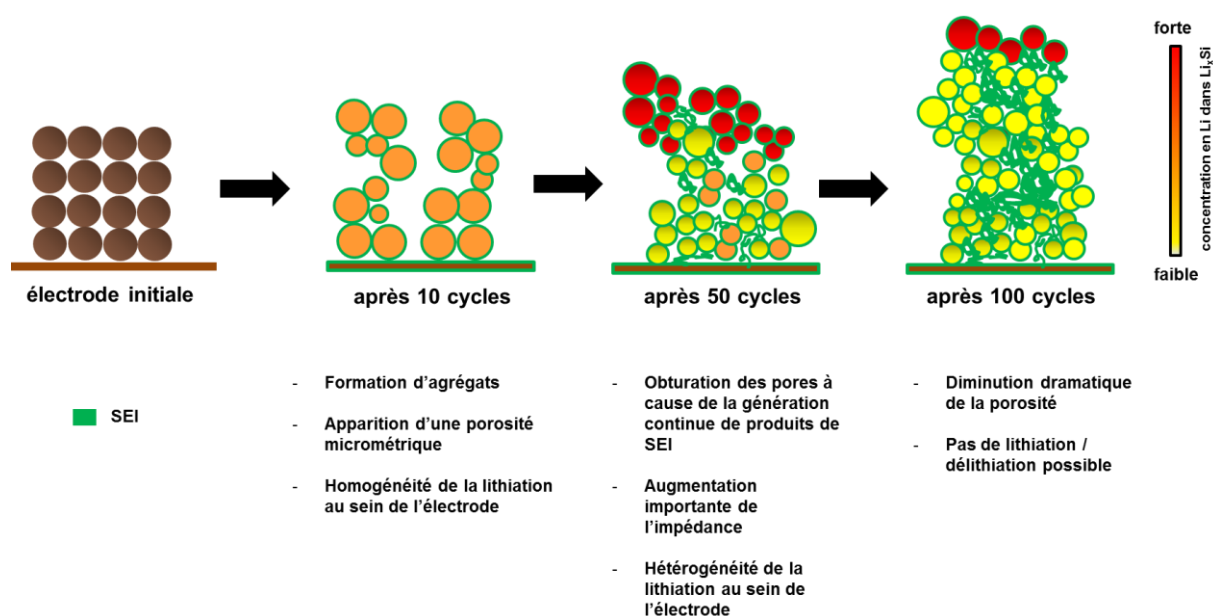


Figure III-38. Représentation schématique des mécanismes de dégradation d'une électrode de silicium nanométrique.

L'influence de la porosité initiale sur les performances électrochimiques de l'électrode a déjà été mise en évidence^{378,379,380}. Les travaux présentés ici soulignent la dynamique de cette

³⁷⁸ Bridel, J. -S.; Azaïs, T. ; Morcrette, M. ; Tarascon, J. -M. ; Larcher, D. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 1229-1241

³⁷⁹ Beattie, S. D. ; Larcher, D. ; Morcrette, M. ; Simon, B. ; Tarascon, J. -M. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, A158-A163

³⁸⁰ Han, Z. -H. ; Yabuuchi, N. ; Shimomura, K. ; Murase, M. ; Yui, H. ; Komaba, S. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 9014-9020

porosité lors du vieillissement. Cette dynamique est à associer à l'expansion volumique et aux mouvements subis par les particules de silicium lors des processus de lithiation / délithiation. En outre, l'évolution de la porosité qui apparaît au cours du cyclage a certainement un impact considérable sur le comportement de la SEI³⁸¹. En particulier, la présence de pores micrométriques, qui représente un espace vide susceptible d'accueillir de la matière, pourrait favoriser la génération de ces produits de dégradation et / ou du moins faciliter leur accumulation.

III-4. Conclusion

Afin de pouvoir appliquer efficacement la spectroscopie Auger et la spectroscopie d'impédance électrochimique à l'étude du vieillissement d'électrodes de silicium, les deux premières sections de ce chapitre ont été spécifiquement consacrées à ces deux techniques d'analyse. Grâce à une analyse couplée XPS-AES menée au cours du premier cycle, la possibilité d'étudier la SEI par spectroscopie Auger a été évaluée. Même si la résolution spatiale de l'AES permet vraisemblablement d'analyser la SEI en fonction de sa localisation à la surface de l'électrode, il semble pour l'instant délicat d'obtenir des informations concernant l'environnement chimique des différents éléments grâce à cette technique. Pour l'étude en vieillissement, l'XPS a donc été utilisée pour l'étude de la SEI et l'AES pour l'analyse de la répartition du lithium au sein de l'électrode. Par ailleurs, les mesures impédancemétriques réalisées tout au long du deuxième cycle électrochimique ont permis de déterminer les fréquences caractéristiques associées à la présence de la SEI et au processus de transfert de charge. Ces mesures ont également mis en évidence l'apparition d'un phénomène inductif survenant à bas potentiel. En utilisant les résultats issus de plusieurs expériences, cette boucle inductive a été attribuée à l'instabilité de la SEI à la surface du silicium : lors de la mesure impédancemétrique, les réactions de transfert de charge et de formation de SEI ont lieu simultanément. Les deux processus sont en compétition et consomment des électrons mais l'irréversibilité de l'un (dégradation de l'électrolyte) par rapport à l'autre (transfert de charge) engendre une boucle inductive. Même si ce phénomène a été modélisé et un circuit électrique équivalent proposé, il semble pour le moment difficile d'aller plus loin dans l'analyse quantitative des spectres impédancemétriques. Néanmoins, ces résultats démontrent l'intérêt de la SIE pour l'étude de la stabilité de la SEI à la surface du silicium. Finalement, en utilisant ces deux techniques de caractérisation – l'AES et la SIE – associées à d'autres analyses par MEB, FIB, XPS et porosimétrie mercure, les mécanismes de dégradation d'une électrode de

³⁸¹ Liu, Y. ; Qiu, X. ; Guo, X. *J. Mater. Chem. A* **2013**, DOI: 10.1039/C3TA12982A

silicium ont été étudiés au cours du vieillissement. Les variations volumiques subies par le matériau actif engendrent une modification importante de la structure interne de l'électrode et entraînent, en particulier, l'apparition d'une porosité micrométrique. Au cours du cyclage, les produits de SEI qui se forment continuellement à la surface des particules de matériau actif s'accumulent à l'intérieur de ces pores. Après plusieurs dizaines de cycles, la percolation ionique n'est plus maintenue au sein de l'électrode entraînant une chute rapide de la capacité. Cette étude met en évidence la dynamique de la porosité des électrodes de silicium au cours du cyclage et souligne le rôle majeur joué par le comportement de la SEI dans la dégradation des performances électrochimiques.

IV- Amélioration des performances électrochimiques d'électrodes de silicium nanométrique

Le travail décrit dans le chapitre III a mis en évidence le rôle prépondérant du comportement de la SEI dans la dégradation des performances électrochimiques des électrodes à base de silicium nanométrique. Afin d'améliorer ces performances, nous nous sommes intéressés dans ce dernier chapitre à deux paramètres : (i) la composition et (ii) la sollicitation mécanique de la SEI au cours du cyclage. La SEI étant issue de la réduction de l'électrolyte ; pour changer sa composition, une des solutions est de modifier la constitution de ce dernier. Le premier paragraphe de ce chapitre est ainsi consacré à l'étude de l'impact de l'ajout de FEC. Par ailleurs, afin de diminuer la sollicitation mécanique de la SEI, nous avons choisi d'analyser l'influence d'un paramètre, à notre connaissance très peu étudié jusqu'à présent dans la littérature, le « domaine de lithiation » du silicium. Ce paramètre, associé à la composition du matériau actif lors du cyclage, ainsi que son influence sur les performances électrochimiques des électrodes sont décrits dans le deuxième paragraphe. En particulier, l'intérêt d'une « préolithiation » est mis en évidence. Enfin, la dernière partie du chapitre est consacrée à l'étude d'un accumulateur Li-ion comprenant une anode à base de silicium « préolithiée » *in situ*. Dans tout le chapitre, les électrodes de silicium étudiées contiennent du silicium nanométrique. Hormis les électrodes de silicium utilisées paragraphes IV-3-3-2, IV-3-3-3 et IV-3-3-4, le matériau actif, la formulation de l'électrode et le processus de réalisation sont identiques à ceux décrits dans les chapitres II et III. Si cela n'est pas précisé, le régime de cyclage est égal à C/20 ($C = 3600 \text{ mAh.g}^{-1}$).

IV-1. Ajout de FEC dans l'électrolyte

Comme décrit dans le paragraphe I-3-3-4, plusieurs études indépendantes constatant l'intérêt du FEC sont publiées dans la littérature^{382,383,384}. Néanmoins, les mécanismes expliquant cet effet sont encore mal compris. Dans cette section, le vieillissement d'électrodes de silicium nanométrique cyclées dans un électrolyte contenant du monofluoroéthylène carbonate est étudié par XPS et par SIE. Les résultats sont comparés au système électrochimique étudié dans le chapitre III.

³⁸² Choi, N. -S. ; Yew, K. H. ; Lee, K. Y. ; Sung, M. ; Kim, H. ; Kim, S. -S. *J. Power Sources* **2006**, *161*, 1254-1259

³⁸³ Lin, Y. -M. ; Klavetter, K. C. ; Abel, P. R. ; Davy, N. C. ; Snider, J. L. ; Heller, A. ; Mullins, C. B. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7268-7270

³⁸⁴ Etacheri, V. ; Haik, O. ; Goffer, Y. ; Roberts, G. A. ; Stefan, I. C. ; Fasching, R. ; Aurbach, D. *Langmuir* **2012**, *28*, 965-976

IV-1-1. Résultats électrochimiques

L'électrolyte utilisé est un mélange EC : DEC (1 : 1 en volume) auquel 10% en masse de FEC a été ajouté. Le sel de lithium est LiPF_6 dissous à 1 M.

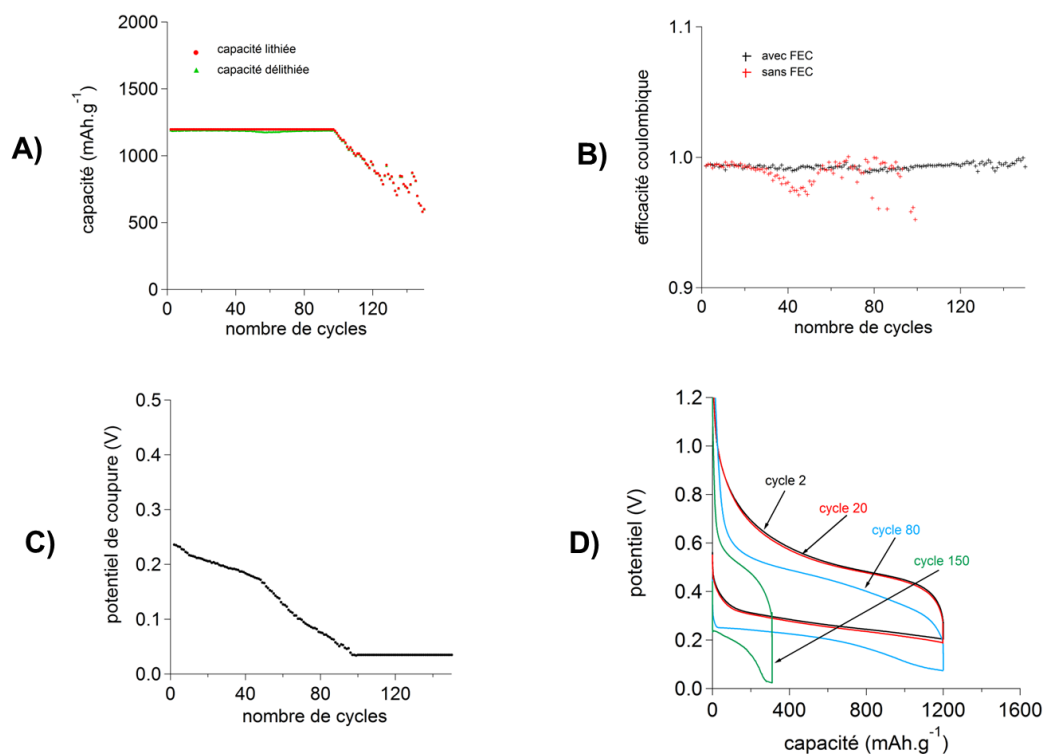


Figure IV-1. A) Capacités lithiées et délithiées vs nombre de cycles. B) Efficacité coulombique vs nombre de cycles ; pour rappel, l'efficacité coulombique obtenue sans FEC est également reportée. C) Potentiel de coupure en fin de lithiation vs nombre de cycles. D) Courbes potentiel / capacité pour les cycles 2, 20, 80 et 150.

Comme pour le système électrochimique étudié dans le chapitre III, les électrodes subissent un premier cycle complet, entre 0,005 et 1,2 V avant que la capacité lithiée ne soit limitée à 1200 mAh.g⁻¹. La capacité de première lithiation est de 3680 mAh.g⁻¹ et l'efficacité coulombique initiale s'élève à 93% ; ces résultats sont très proches de ceux obtenus sans FEC, *i. e.* 3800 mAh.g⁻¹ et 92% (paragraphe III-1-1). La Figure IV-1 montre l'évolution en fonction du nombre de cycles A) des capacités lithiées / délithiées, B) de l'efficacité coulombique et C) du potentiel de coupure en fin de lithiation. Les courbes potentiel vs capacité sont également présentées pour les cycles 2, 20, 80 et 150 (D). Les performances électrochimiques de l'électrode sont sensiblement améliorées lorsque le FEC est utilisé : la capacité de 1200 mAh.g⁻¹ peut être maintenue pendant ~100 cycles contre moins de 60 sans FEC (paragraphe III-3-2). Par ailleurs, une efficacité coulombique constante égale à ~99% est observée pendant les 150 premiers cycles. Les évolutions (i) du potentiel de coupure et (ii) des courbes potentiel

vs capacité sont en revanche assez semblables à celles du système sans FEC : jusqu'au 50^{ème} cycle, le potentiel de coupure est relativement stable et les courbes électrochimiques quasiment superposables ; lorsque le cyclage se poursuit, il y a une chute du potentiel de coupure et les courbes glissent vers des potentiels plus bas. La chute du potentiel et la dégradation des performances électrochimiques sont toutefois moins brutales que lorsque le FEC n'est pas présent dans l'électrolyte.

IV-1-2. Caractérisation par XPS

La Figure IV-2 regroupe les spectres XPS obtenus à la surface des électrodes de silicium après 1, 10 et 150 cycles.

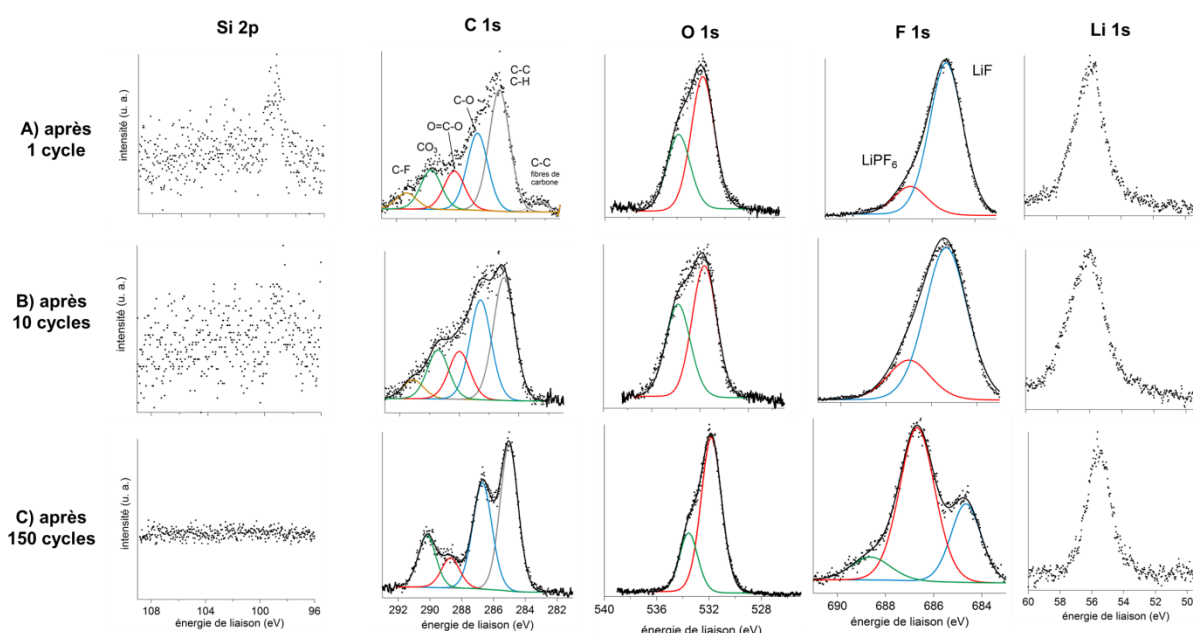


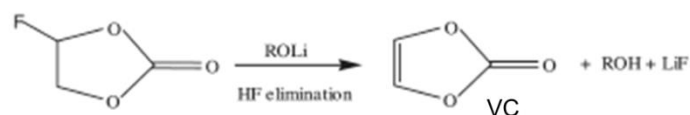
Figure IV-2. Spectres XPS Si 2p, C 1s, O 1s, F 1s et Li 1s obtenus à la surface des électrodes cyclées dans un électrolyte contenant 10% de FEC A) après 1 cycle, B) après 10 cycles et C) après 150 cycles.

	Si	C	O	Li	F	P
Electrode cyclée dans un électrolyte avec FEC	0,8%	24%	18,8%	36%	20,2%	0,2%
Electrode cyclée dans un électrolyte sans FEC	3%	39%	20%	31%	5%	2%

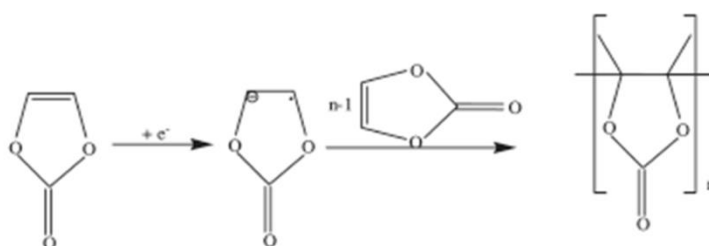
Tableau IV-1. Composition élémentaire, après un cycle, obtenue à partir des résultats XPS à la surface de deux électrodes cyclées dans un électrolyte contenant ou non du FEC. Pour l'électrode cyclée sans FEC, les résultats sont ceux indiqués Tableau III-1.

A la fin du premier cycle, les éléments détectés, Si, C, O, F, Li et P sont identiques à ceux observés pour une électrode cyclée dans un électrolyte ne contenant pas de FEC (Figure III-28). Par contre, des variations concernant (i) la composition et (ii) l'environnement chimique

des éléments sont constatées. Les compositions élémentaires associées, obtenues par XPS, pour des électrodes cyclées dans les deux électrolytes sont indiquées Tableau IV-1. En présence de FEC, la SEI est ainsi plus riche en fluor ; à titre d'exemple, après un cycle, sans FEC, la surface est constituée de 5% de F contre plus de 20% lorsque l'électrolyte contient du FEC. Cette augmentation de la teneur en fluor est principalement liée à une concentration importante en LiF, produit *a priori* issu de la réduction de PF_6^- . Par ailleurs, en ce qui concerne l'oxygène, un pic important à 534 eV est observé (en vert sur le spectre O 1s). Cette contribution, faiblement visible lorsque l'électrode est cyclée dans un électrolyte sans FEC, peut être associée à la présence de polycarbonates³⁸⁵. Le mécanisme réactionnel suivant, en deux étapes, a été proposé par Etacheri *et al*³⁸⁵ pour expliquer la formation de ces polycarbonates en présence de FEC :



(IV-1)



(IV-2)

Ce mécanisme est également en bon accord avec l'augmentation de la teneur en LiF décrite précédemment. Concernant le spectre C 1s, les environnements sont relativement proches de ceux observés pour le système électrochimique sans FEC. Néanmoins, on constate : (i) une légère augmentation des contributions CO_3 , $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}-\text{O}$ au détriment de celle associée aux liaisons $\text{C}-\text{C}$ et $\text{C}-\text{H}$ et (ii) un pic de faible intensité à très haute énergie, 292 eV, pouvant correspondre à des liaisons $\text{C}-\text{F}$. A notre connaissance, ce type de liaison n'a jamais été rapporté dans la littérature pour des électrodes de silicium cyclées dans du FEC^{385,386,387,388}. Un piégeage de molécules de FEC à la surface de l'électrode pourrait expliquer ce résultat.

³⁸⁵ Etacheri, V. ; Haik, O. ; Goffer, Y. ; Roberts, G. A. ; Stefan, I. C. ; Fasching, R. ; Aurbach, D. *Langmuir* **2012**, 28, 965-976

³⁸⁶ Pereira-Nabais, C. ; Swiatowska, J. ; Chagnes, A. ; Ozanam, F. ; Gohier, A. ; Tran-Van, P. ; Cojocaru, C. – S. ; Cassir, M. ; Marcus, P. *Appl. Surf. Science* **2013**, 266, 5-16

³⁸⁷ Nakai, H. ; Kubota, T. ; Kita, A. ; Kawashima, A. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, A798-A801

³⁸⁸ Nie, M. ; Abraham, D. P. ; Chen Y. ; Bose, A. ; Lucht, B. L. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 13403-13412

Enfin il est intéressant de noter la faible détection du silicium: après un cycle, Si représente moins de 1% de la composition de la surface tandis que sans FEC, la teneur en silicium est de 3%.

Lors du vieillissement, les spectres sont assez stables indiquant que la composition chimique de la SEI varie peu au cours du cyclage. L'apparition d'un pic à haute énergie, ~ 689 eV, sur le spectre F 1s est toutefois à noter. Cette énergie peut être attribuée à des espèces de type HF ou Li_xPF_y . Par ailleurs, comme pour le système électrochimique étudié chapitre III, une diminution du signal du silicium est observée au cours du cyclage.

IV-1-3. Mesures par SIE

Comme décrit paragraphe III-2-4-4 et représenté Figure III-20, la présence de FEC dans l'électrolyte a un impact important sur le phénomène inductif observé sur les spectres impédancemétriques lorsque le potentiel est proche de 0 V. Même s'il est difficile d'aller plus loin dans l'analyse quantitative de ce phénomène, ces résultats indiquent que l'ajout de FEC influe sur la stabilité et / ou la formation de la SEI. En outre, il est intéressant de noter que la présence de FEC diminue le potentiel d'apparition de la boucle inductive³⁸⁹.

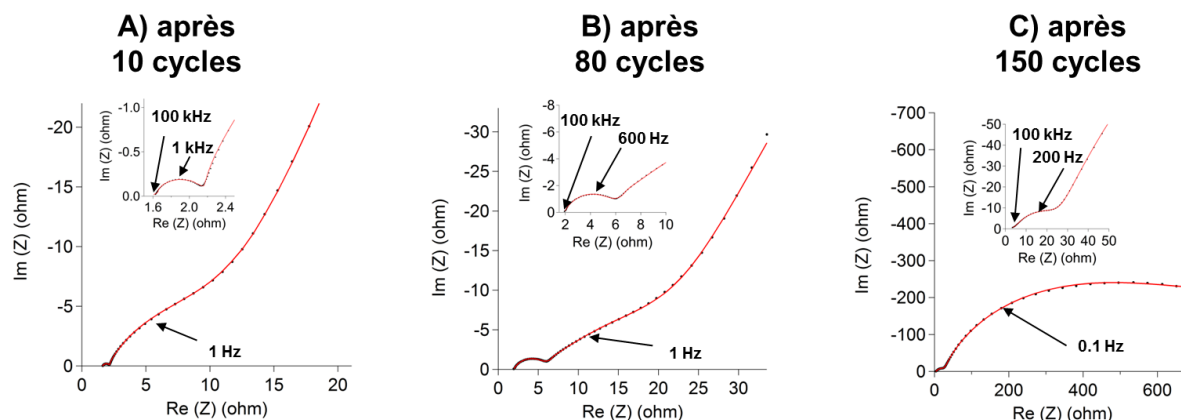


Figure IV-3. Diagrammes de Nyquist obtenus pour une électrode de silicium, en fin de délithiation, cyclée dans un électrolyte contenant 10% de FEC A) après 10 cycles, B) après 80 cycles et C) après 150 cycles. Les données expérimentales (●) et modélisées (-) sont représentées.

Par ailleurs, des mesures impédancemétriques ont été réalisées tous les dix cycles, en fin de délithiation. La Figure IV-3 regroupe les représentations de Nyquist des analyses obtenues à la fin des cycles 10, 80 et 150. Comme pour le système électrochimique sans FEC, deux demi-cercles sont observés à HF attribuables à la présence de la SEI et au processus de

³⁸⁹ Radvanyi, E. ; Van Havenberg, K. ; Bridel, J. -S. ; Porcher, W. ; Jouanneau Si Larbi, S. ; Franger, S., *article en préparation*

transfert de charge. La fréquence caractéristique de la SEI, égale à ~ 100 kHz, est supérieure à la fréquence obtenue sans FEC (~ 50 kHz). D'après les équations (III-4) et (III-5), f_{SEI} est proportionnelle au rapport σ/ε (avec σ la conductivité ionique, et ε la permittivité diélectrique du milieu). Comme décrit précédemment, même si les proportions sont différentes, les composés qui constituent la SEI avec et sans FEC sont globalement identiques. En considérant que les permittivités des différents composés sont équivalentes (à titre d'exemple³⁹⁰, $\varepsilon_{Li_2CO_3} \sim 11,3$ et $\varepsilon_{LiF} \sim 9$), nous pouvons estimer que les permittivités des deux SEI sont très voisines. Ainsi, une hausse de la fréquence caractéristique associée signifie, dans notre cas, une augmentation de la conductivité ionique de la couche de passivation. Au cours du vieillissement, f_{SEI} est stable, en bon accord avec la faible variation des spectres XPS. En revanche, f_{TC} diminue et passe de ~ 1000 Hz après 10 cycles à ~ 200 Hz au 150^{ème} indiquant un ralentissement de ce processus. Par ailleurs, comme sur les spectres impédancemétriques obtenus lorsque l'électrolyte ne contient pas de FEC, dès le 10^{ème} cycle, une courbure est observée à BF, à ~ 1 Hz. De même que précédemment, nous avons attribué cette courbure à une diffusion difficile des ions lithium au sein de l'électrode. Les spectres ont donc été modélisés en utilisant les mêmes hypothèses / équations / circuits équivalents que ceux décrits paragraphe III-3-8. Le Tableau IV-2 rassemble les paramètres électriques obtenus à la fin des cycles 10, 50, 80, 100 et 150.

	R_e (Ω)	R_{SEI} (Ω)	f_{SEI} (Hz)	R_{TC} (Ω)	f_{TC} (Hz)	N_p	R_p (Ω)	$N_p \times R_p$ (Ω)	$ Z _{BF}$ (Ω)
après 10 cycles	1,62	0,53	100k	1,74	1000	10	2,37	23,7	15
après 50 cycles	1,69	1,13	126k	1,7	1000	7	2,13	14,9	20
après 80 cycles	1,92	3,72	100k	2,97	600	35	0,82	28,7	35
après 100 cycles	1,78	3,8	100k	9,52	600	60	0,11	6,6	100
après 150 cycles	2	3,89	100k	22,29	200	100	0,05	5	800

Tableau IV-2. Valeurs obtenues pour les différents paramètres électriques du circuit équivalent représenté Figure III-37-b) au cours du cyclage. $|Z|_{BF}$ est le module de l'impédance correspondant à la gamme de fréquence 1-0,01 Hz.

Comme pour l'électrode cyclée dans un électrolyte ne contenant pas de FEC, une augmentation de R_e , attribuable à une diminution de la conductivité ionique de l'électrolyte, est observée. En revanche, l'évolution de R_{SEI} est différente de celle du système sans FEC : une augmentation progressive est constatée indiquant, à composition chimique équivalente, une croissance de l'épaisseur de la SEI tout au long du cyclage. Enfin, les évolutions de R_{TC} ,

³⁹⁰ Young, K. F. ; Frederikse, H. P. R. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1973**, 2, 313-409

$|Z|_{BF}$ et de la porosité « équivalente électriquement » sont identiques à celles du système sans FEC : (i) augmentation importante de R_{TC} et surtout de $|Z|_{BF}$ qui passe de 15Ω après 10 cycles à plus de 800 au 150^{ème}, (ii) un électrolyte réparti d'abord dans des pores peu nombreux mais de taille importante puis dans des pores très nombreux mais beaucoup plus petits, une diminution de la porosité globale (associée au produit $N_p R_p$) étant par ailleurs observée.

IV-1-4. Bilan

D'après les résultats XPS, l'ajout de FEC modifie la composition chimique de la SEI : en particulier, un enrichissement en élément fluor et en polycarbonates est observé. Ces changements ont un impact sur les propriétés et le comportement de la SEI ainsi formée lors du cyclage. D'abord, elle est meilleure conductrice ionique avec une fréquence caractéristique sur les spectres impédancemétriques qui passe de ~ 50 kHz sans FEC à ~ 100 lorsque 10% de FEC est ajouté. Par ailleurs, les analyses XPS et SIE semblent indiquer une meilleure stabilité de cette couche à la surface des particules de matériau actif. En présence de FEC, la faible détection du silicium par XPS à la fin du premier cycle suggère que le phénomène de « respiration » potentiellement associé à un décollement / fracturation / dissolution de la SEI est atténué. De plus, lorsque l'électrolyte contient du FEC, R_{SEI} augmente progressivement tout au long du cyclage : comparé au système référence sans FEC (Tableau III-8), la SEI qui se forme a davantage tendance à rester à la surface des particules du matériau actif plutôt qu'à se décoller et à s'accumuler à l'intérieur des pores. Rappelons enfin l'impact du FEC sur le phénomène inductif repoussé à plus bas potentiel³⁸⁹, également susceptible d'être relié à une meilleure stabilité de la SEI. Cette stabilité améliorée pourrait s'expliquer par la présence en quantité importante de polymères de type polycarbonate qui conférerait à la SEI une bonne tenue mécanique. Néanmoins, malgré ces effets bénéfiques constatés, l'ajout de FEC n'a pas permis d'obtenir, pour notre système électrochimique, une efficacité coulombique de 100% indiquant que des électrons et des ions lithium sont consommés continuellement pour former des produits de SEI. En outre, l'évolution de $|Z|_{BF}$ et de la porosité « équivalente électriquement » est décalée au cours du cyclage mais finalement sensiblement identique à celle d'une électrode cyclée dans un électrolyte ne contenant pas de FEC : même en présence de FEC, le cyclage conduit à une diminution de la porosité de l'électrode à l'origine d'une diffusion des ions lithium de plus en plus difficile et à une dégradation des performances électrochimiques du système. Dans le cadre de ces travaux de thèse, l'impact de la quantité de FEC n'a pas été évalué. Même s'il est très probable que ce paramètre ait une influence sur les

performances électrochimiques de l'électrode³⁹¹, à notre connaissance, aucune étude montrant un système contenant du FEC et parfaitement stable au cours du cyclage, n'a été rapporté dans la littérature. En résumé, comme décrit par plusieurs groupes de recherches^{391,392,393,394}, le FEC améliore sensiblement les performances électrochimiques des électrodes de silicium nanométrique. Cet additif, à l'origine d'une augmentation de la teneur en polycarbonates de la SEI, améliore à la fois la conductivité ionique et la stabilité en cyclage de cette couche. Cependant, si la présence de FEC permet de retarder la perte de capacité des électrodes, notre étude impédancemétrique montre finalement que l'évolution de la porosité de l'électrode et les mécanismes de dégradation / asphyxie associés sont proches de ceux observés pour le système électrochimique sans FEC.

IV-2. Domaines de lithiation préférentiels du silicium

IV-2-1. Justification de la démarche

Le deuxième paramètre que nous avons souhaité étudier dans le cadre de cette thèse est l'impact de la sollicitation mécanique de la SEI. Il semble relativement évident qu'une baisse des variations volumiques et donc surfaciques des particules permettrait de diminuer les contraintes subies par la SEI et par conséquent favoriser sa stabilisation. Afin de limiter ces variations volumiques, il est naturellement possible de diminuer la quantité d'ions lithium insérée dans les particules de matériau actif, *i. e.* la capacité échangée lors du cyclage. Un autre paramètre susceptible d'influer sur les variations de volume des particules, n'a, à notre connaissance, jamais été étudié : les « domaines de lithiation » du silicium. De façon standard, lorsqu'une électrode de silicium est cyclée, à la fin du processus de délithiation, lorsque le potentiel de l'électrode atteint ~ 1 V, le matériau actif est censé être totalement délithié. Par exemple, si la capacité est limitée à 1200 mAh par gramme de silicium et si nous supposons que le lithium est réparti uniformément dans l'électrode, la composition théorique du matériau actif est comprise, au cours d'un cycle, entre Si et $\text{Li}_{1,25}\text{Si}$. Que se passerait-il si l'électrode était cyclée de sorte que cette composition varie entre $\text{Li}_{2,5}\text{Si}$ à la fin de la délithiation et

³⁹¹ Lin, Y. -M. ; Klavetter, K. C. ; Abel, P. R. ; Davy, N. C. ; Snider, J. L. ; Heller, A. ; Mullins, C. B. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7268-7270

³⁹² Etacheri, V. ; Haik, O. ; Goffer, Y. ; Roberts, G. A. ; Stefan, I. C. ; Fasching, R. ; Aurbach, D. *Langmuir* **2012**, 28, 965-976

³⁹³ Dalavi, S. ; Guduru, P. ; Lucht, B. L. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, A642-A646

³⁹⁴ Chockla, A. M. ; Bogart, T. D. ; Hessel, C. M. ; Klavetter, K. C. ; Mullins, C. B. ; Korgel, B. A. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 18079-18086

$\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ à la fin de la lithiation ? Comme décrit dans le paragraphe I-2, Beaulieu *et al*³⁹⁵ ont montré que l'expansion volumique des particules de silicium était linéaire vs la capacité lithiée avec un volume, en fin de lithiation, égal à ~ 4 fois le volume initial. Supposer que les particules de matériau actif grossissent et se rétractent indépendamment les unes des autres est une hypothèse relativement grossière (Figure III-2) ; néanmoins, en utilisant cette hypothèse, la Figure IV-4 représente les évolutions théoriques de volume et de surface d'une particule sphérique au cours de la lithiation.

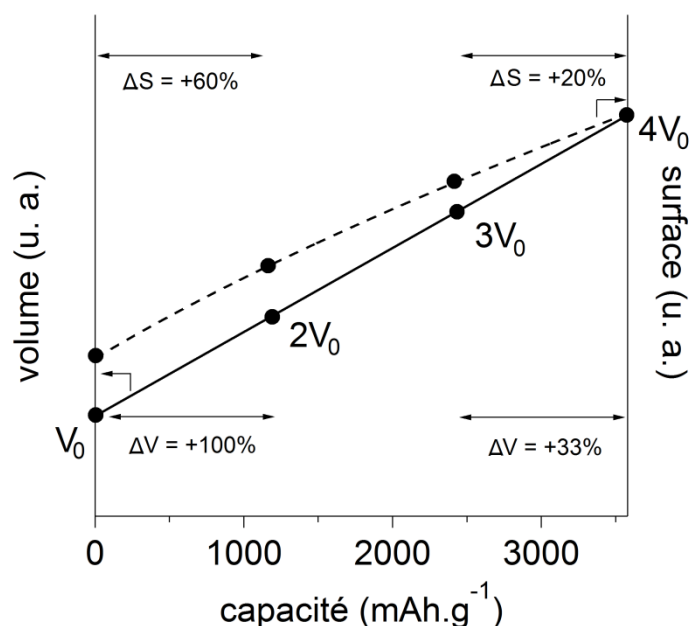


Figure IV-4. Evolution du volume et de la surface d'une particule de silicium au cours de la lithiation.

Ainsi, pour une capacité échangée de 1200 mAh.g^{-1} , une particule de volume initial V_0 , cyclée entre Si et $\text{Li}_{1,25}\text{Si}$ subit une variation volumique de +100% et une variation surfacique de +60%. Ces valeurs tombent respectivement à +33% et +20% si la composition varie entre $\text{Li}_{2,5}\text{Si}$ et $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$. Même si les autres paramètres comme le potentiel ou la porosité ne restent pas inchangés par ailleurs³⁹⁶, nous pouvons supposer que les problématiques associées aux variations volumiques et surfaciques sont moindres pour la deuxième condition de cyclage.

Pour n'étudier qu'un seul paramètre à la fois, l'électrolyte utilisé ne contient pas de FEC. Comme dans le chapitre III, il s'agit d'un mélange EC : DEC (1 : 1 en volume) dans lequel LiPF_6 est dissous à 1 M.

³⁹⁵ Beaulieu, L. Y. ; Hatchard, T. D. ; Bonakdarpour, A. ; Fleischauer, M. D. ; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, A1457-A1464

³⁹⁶ Bridel, J. -S. ; Azais, T. ; Morcrette, M. ; Tarascon, J. -M. ; Larcher, D. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 1229-1241

Afin de déterminer l'influence des « domaines de lithiation » du silicium sur les performances électrochimiques, plusieurs électrodes sont cyclées en pile bouton vs Li métal.

Certaines électrodes sont cyclées dans un domaine de type α . Après un premier cycle complet (voir paragraphe III-3-1), c'est la capacité lithiée qui est limitée : la composition théorique du matériau varie entre Si et Li_xSi , x étant fonction de la capacité échangée. Le processus de délithiation se termine lorsque le potentiel atteint 1,2 V.

D'autres électrodes sont cyclées dans un domaine de type β . Après une lithiation complète, c'est la capacité délithiée qui est limitée cette fois. La composition théorique des particules varie désormais entre $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ et $\text{Li}_{3,75-x}\text{Si}$. Le processus de lithiation se termine lorsque le potentiel atteint 0,005 V.

La Figure IV-5 résume les deux types de conditions de cyclage pour une capacité échangée de 1200 mAh.g^{-1} .

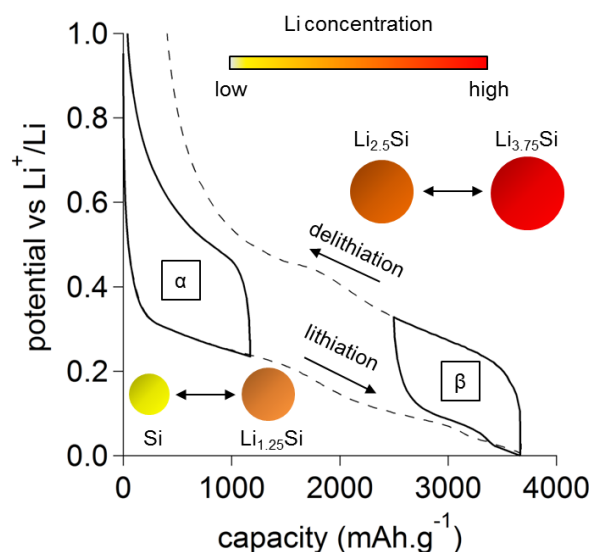


Figure IV-5. Courbes potentiel / capacité obtenues pour les électrodes de silicium vs Li métallique cyclées dans les domaines α et β . Un cycle électrochimique complet est également représenté en pointillés.

IV-2-2. Etude d'une électrode cyclée dans un domaine de type β – exemple d'une capacité échangée de 1200 mAh.g^{-1}

IV-2-2-1. Résultats électrochimiques

Pour une capacité échangée de 1200 mAh.g^{-1} , les performances électrochimiques obtenues pour le domaine α sont détaillées dans le paragraphe III-3. La Figure IV-6 rassemble les résultats obtenus pour une électrode cyclée également sur 1200 mAh.g^{-1} mais dans le domaine

β. Les capacités lithiées et délithiées (A), l'efficacité coulombique (B) et le potentiel de coupure en fin de délithiation (C) sont indiqués en fonction du nombre de cycles. Les courbes potentiel vs capacité sont également présentées pour les cycles 1, 40, 60, 100, 150 et 170 (D). Contrairement aux analyses du paragraphe III-3, c'est ici la capacité délithiée qui est fixée : l'efficacité coulombique est définie dans le cas présent comme le rapport entre les capacités lithiées et délithiées. Les résultats montrent d'abord qu'il est possible de maintenir une capacité échangée de 1200 mAh.g^{-1} pendant plus de 160 cycles. Jusqu'à ~ 40 cycles, l'efficacité coulombique reste inférieure à 1. Parallèlement, une augmentation du potentiel de coupure en fin de délithiation est observée : de $\sim 0,3 \text{ V}$ au premier cycle à $\sim 0,6 \text{ V}$ au 40^{ème}. A partir du 40^{ème} cycle, une stabilité intéressante du système est constatée : l'efficacité coulombique est très proche de 1 et le potentiel de coupure est constant, $\sim 0,6 \text{ V}$. Après 160 cycles, le potentiel de coupure augmente très brusquement pour atteindre $1,2 \text{ V}$ avant qu'une capacité de 1200 mAh.g^{-1} ait pu être délithiée. Les évolutions du potentiel en fonction de la capacité (D) appuient ces résultats : entre les cycles 60 et 150, les courbes sont parfaitement superposables.

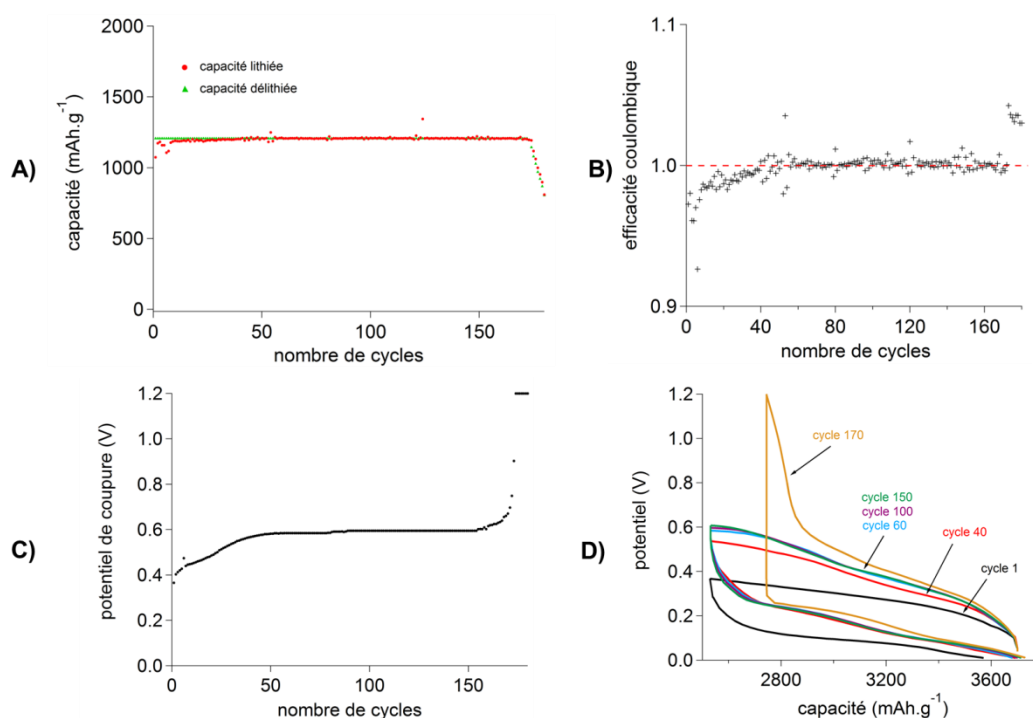


Figure IV-6. A) Capacités lithiées et délithiées vs nombre de cycles. B) Efficacité coulombique vs nombre de cycles. C) Potentiel de coupure en fin de délithiation vs nombre de cycles. D) Courbes potentiel / capacité pour les cycles 1, 40, 60, 100, 150 et 170.

Pour essayer d'expliquer les performances électrochimiques intéressantes de ce système, nous avons réalisé des analyses par XPS, AES et SIE au cours du cyclage.

IV-2-2-2. Caractérisation par XPS

La Figure IV-7 regroupe les spectres XPS obtenus à la surface des électrodes de silicium cyclées dans le domaine β après 10 et 150 cycles. Les analyses ont été réalisées en fin de lithiation, lorsque le potentiel atteint 0,005 V. Les éléments C, O, F, Li et P sont détectés en bon accord avec les résultats XPS obtenus précédemment (Figures III-3, III-28 et IV-2). Le silicium n'est visible ni après 10 cycles, ni après 150 cycles indiquant que l'épaisseur de la SEI est supérieure dans les deux cas à 12 nm (Tableau III-1). Les environnements chimiques pour C, O, F et Li sont identiques à ceux observés pour l'électrode cyclée dans le domaine α (Figure III-28). Après 10 cycles, on note la présence de Li_2O , visible sur les spectres O 1s et Li 1s. Cette espèce dont la formation est discutée paragraphe III-1 semble être caractéristique des bas potentiels. Après 150 cycles, il y a peu d'évolution : comme pour l'électrode cyclée dans le domaine α , la composition chimique de la SEI est relativement stable au cours du cyclage. Néanmoins, Li_2O n'est plus détecté. D'après les travaux de Philippe *et al*³⁹⁷, Li_2O se formerait à la surface des particules de matériau actif sous la SEI ; l'absence de détection pourrait ainsi être liée à une augmentation de l'épaisseur de la SEI lors du vieillissement de l'électrode. On relève par ailleurs une baisse, entre les 10^{ème} et 150^{ème} cycles, du signal attribué à LiF, produit issu majoritairement de la réduction de LiPF_6 . Cette diminution suggère que l'augmentation de l'épaisseur de la SEI est davantage à associer à une réaction impliquant les solvants plutôt que le sel de l'électrolyte.

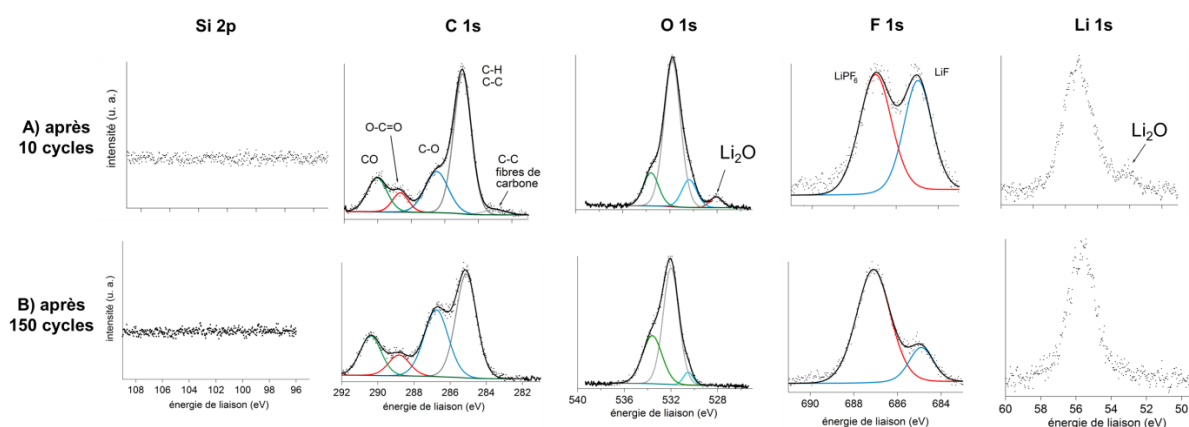


Figure IV-7. Spectres XPS Si 2p, C 1s, O 1s, F 1s et Li 1s obtenus à la surface des électrodes cyclées sur 1200 mAh.g⁻¹ dans le domaine β , A) après 10 cycle, B) après 150 cycles. Les analyses ont été réalisées en fin de lithiation, *i. e.* lorsque le potentiel atteint 0,005 V.

³⁹⁷ Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Allouche, J. ; Lindgren, F. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *Chem. Mater.* **2012**, 24, 1107-1115

IV-2-2-3. Caractérisation par AES

Afin de déterminer l'évolution de la composition du matériau actif au cours du cyclage, comme pour l'électrode cyclée dans le domaine α (paragraphe III-3-5), des analyses Auger ont été réalisées en fin de lithiation et de délithiation pour les cycles 60 et 150. Pour chacune des quatre électrodes, environ cinq particules localisées en surface ont été analysées. De même que précédemment, grâce aux signaux Li KLL et Si LVV et en utilisant l'ARRSF $R_{Li}^{Li_{15}Si_4}$, une composition des alliages Li-Si dans les particules peut être calculée. Pour toutes les particules étudiées, après que la SEI a été retirée sous l'effet de l'abrasion, la teneur en lithium ne varie pas avec le temps d'abrasion. La Figure IV-8 regroupe les compositions Li_xSi calculées à partir des analyses AES enregistrées après 5 min de décapage ionique. Les résultats obtenus après 60 et 150 cycles sont similaires : dans les deux cas, en fin de lithiation, la composition des particules est proche de $Li_{3,5}Si$; en fin de délithiation, les compositions sont plus dispersées et varient entre $LiSi$ et Li_3Si . Même si ces analyses sont très « locales », ces résultats sont en accord avec (i) la variation théorique du matériau actif au cours du cyclage (Figure IV-5) et (ii) les courbes électrochimiques quasiment superposables obtenues pour les cycles 60 et 150 (Figure IV-6).

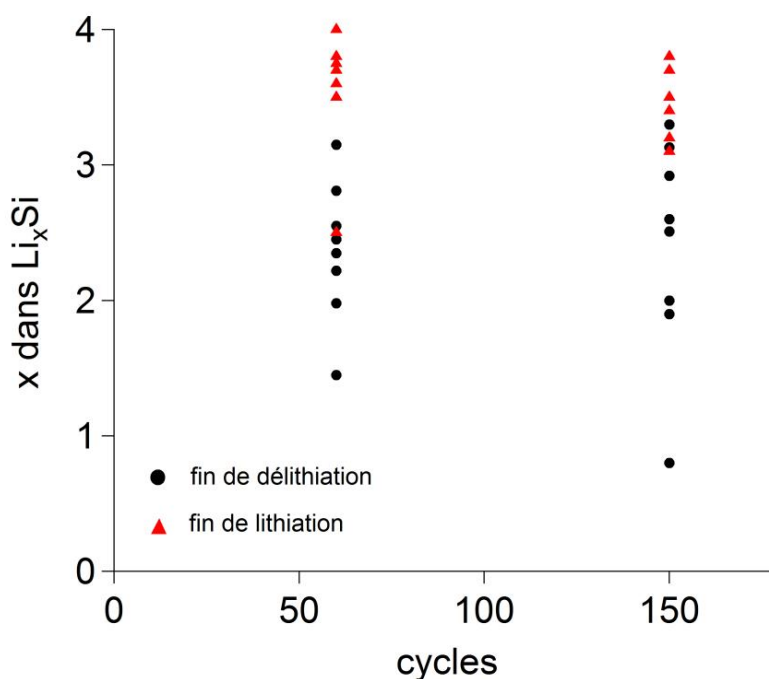


Figure IV-8. Compositions Li-Si obtenues par AES dans plusieurs particules (~5) de matériau actif localisées à la surface de l'électrode. Quatre électrodes ont été analysées : après 60 et 150 cycles, en fin de lithiation et de délithiation.

IV-2-2-4. Mesures par SIE

Des mesures impédancémétriques ont été réalisées tous les dix cycles en fin de lithiation et délithiation. Le potentiel en fin de délithiation, après relaxation, devient rapidement, au cours du cyclage, supérieur à 0,35 V, l'évolution de ce potentiel n'est pas montrée ici mais à titre d'exemple, pour l'analyse correspondant au 20^{ème} cycle, il est égal à 0,37 V. Pour rappel, le phénomène inductif n'est visible que lorsque le potentiel est inférieur à 0,35 V (paragraphe III-2-3 et III-2-4). Par conséquent, afin d'étudier notamment le comportement de la boucle inductive et donc la stabilité de la SEI au cours du vieillissement, seules les analyses réalisées en fin de lithiation sont détaillées ici.

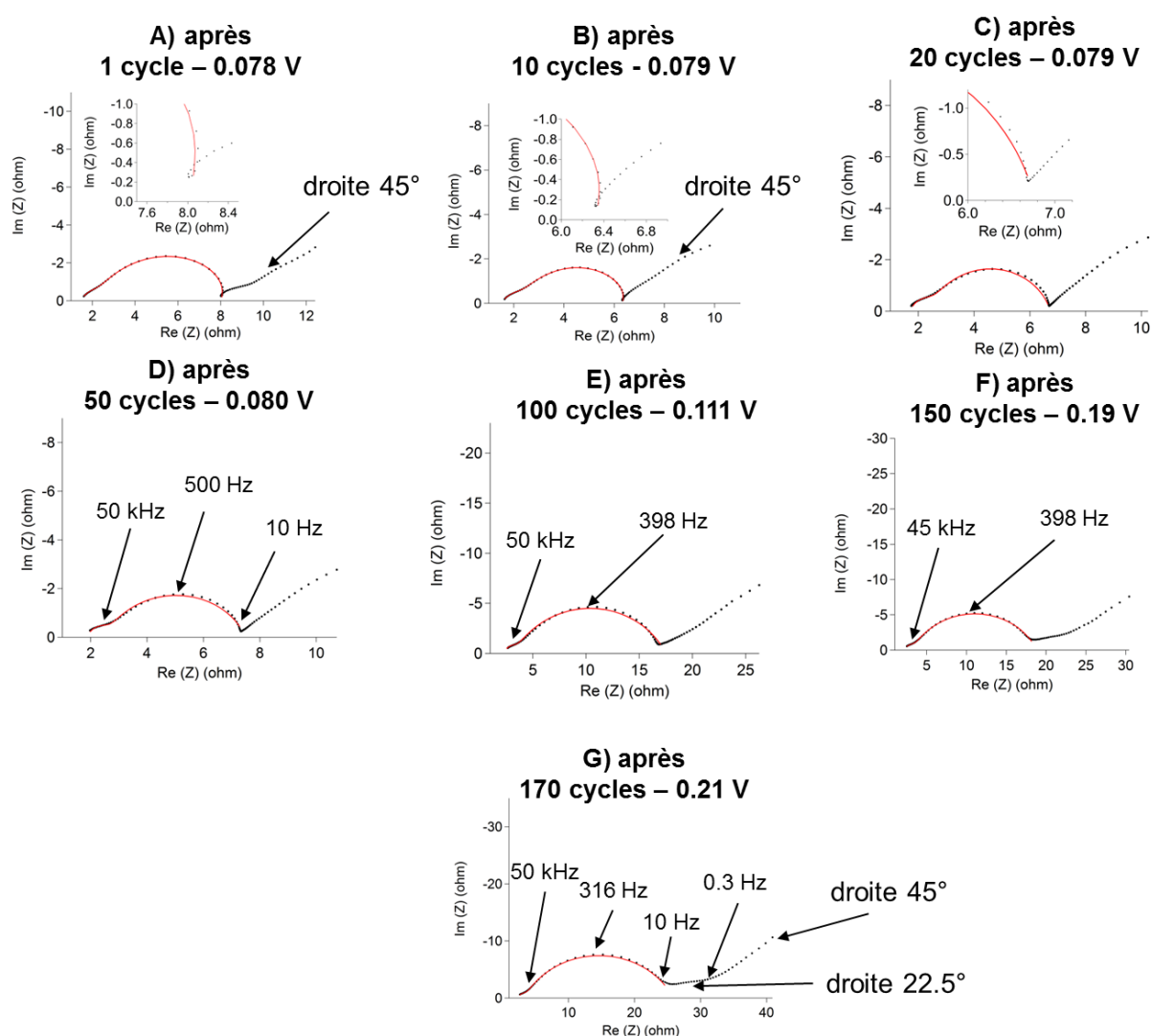


Figure IV-9. Diagrammes de Nyquist obtenus en fin de lithiation, pour une électrode de silicium cyclée sur 1200 mAh.g⁻¹ dans le domaine β, après A) 1 cycle, B) 10 cycles, C) 20 cycles, D) 50 cycles, E) 100 cycles, F) 150 cycles et G) 170 cycles. Les données expérimentales (●) et modélisées (—) sont représentées. Les potentiels après relaxation, juste avant la mesure sont également indiqués.

La Figure IV-9 regroupe les représentations de Nyquist obtenues pour les cycles 1, 10, 20, 50, 100, 150 et 170. Le spectre acquis à la fin de la première lithiation est logiquement très proche de celui montré Figure III-14 (analyse 11). La première remarque générale concerne la forme de l'ensemble des spectres : ils sont légèrement aplatis, nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe « Région BF ». Pour l'ensemble des mesures, deux demi-cercles sont visibles à HF attribuables respectivement à la présence de la SEI et au processus de transfert de charge. En bon accord avec les analyses XPS (Figure IV-7) et les résultats impédancemétriques obtenus pour l'électrode cyclée dans le domaine α (paragraphe III-3-8), f_{SEI} est stable au cours du cyclage et égale à ~ 50 kHz. En ce qui concerne le transfert de charge, f_{TC} est égale à ~ 500 Hz à la fin de la première lithiation et à ~ 316 Hz après 170 cycles. Si une diminution de la fréquence caractéristique, indiquant un ralentissement du processus de transfert de charge, est observée, cette baisse est nettement moins importante que celle constatée pour l'électrode cyclée dans le domaine α . Pour rappel, f_{TC} passait alors de 300 Hz à 60 Hz en 100 cycles (paragraphe III-3-8). A plus basses fréquences, le phénomène inductif est clairement visible sur les spectres correspondant aux 1^{er} et 10^{ème} cycles. A partir du cycle 20 et jusqu'à la fin du cyclage de l'électrode, la boucle n'est plus du tout observée même si le potentiel avant mesure est très inférieur à 0,35 V. Nous reviendrons sur cette disparition dans le paragraphe suivant. La partie HF des spectres a ainsi été affinée en utilisant le circuit équivalent représenté Figure III-22 ; comme pour les spectres des Figures III-14 et III-15, le couplage de R_{TC} avec $R_{formation\ SEI}/L_{formation\ SEI}$ dans le circuit est déterminé par l'observation ou non du phénomène inductif. Le Tableau IV-3 regroupe les valeurs des paramètres électriques obtenus pour les mesures représentées Figure IV-9.

	R_e (Ω)	R_{SEI} (Ω)	R_{TC} (Ω)	$R_{formation\ SEI}$ (Ω)	$L_{formation\ SEI}$ (H)	$ Z _{BF}$ (Ω)
après 1 cycle	1,48	0,69	5,99	0,95	4.10^{-3}	2
après 10 cycles	1,53	0,82	4,07	0,49	$9,6.10^{-4}$	1,5
après 20 cycles	1,71	0,80	4,2	abs	abs	2
après 50 cycles	1,91	0,70	4,9	abs	abs	1,5
après 100 cycles	2,38	1	14,2	abs	abs	8
après 150 cycles	2,2	1,1	15,5	abs	abs	12
après 170 cycles	2,32	1,1	22,4	abs	abs	20

Tableau IV-3. Valeurs obtenues pour les différents paramètres électriques du circuit équivalent représenté Figure III-22 au cours du cyclage après 1, 10, 20, 50, 100, 150 et 170 cycles pour une électrode de silicium cyclée dans le domaine β . $|Z|_{BF}$ est le module de l'impédance correspondant à la gamme de fréquence 10-0,01 Hz.

Comme pour l'électrode cyclée dans le domaine α , une légère augmentation de R_e est observée au cours du cyclage ; cette hausse peut être associée à une diminution de la conductivité ionique ou bien à une augmentation de la viscosité de l'électrolyte lors du vieillissement. R_{SEI} est plutôt stable indiquant qu'à composition chimique constante, l'épaisseur de la SEI varie peu au cours du cyclage. Des variations importantes sont, en revanche, constatées pour R_{TC} et $|Z|_{BF}$. Ces deux paramètres sont très stables durant les 50 premiers cycles avant d'augmenter significativement jusqu'au cycle 170, ils passent respectivement de 4,9 à 22,4 Ω et de 1,5 à 20 Ω . Ces hausses sont toutefois très modestes comparées à celles obtenues pour l'électrode de silicium cyclée dans le domaine α (Tableau III-8). Par rapport aux analyses impédancémétriques de notre système référence (Figure III-36), l'allure des spectres à BF (ici, $f < 10$ Hz), associée à la diffusion des espèces, est également très différente : jusqu'au 100^{ème} cycle, une droite de pente égale à 1 est observée et aucune courbure n'est visible. Lorsque le cyclage se poursuit, la région BF est modifiée avec l'apparition d'une portion quasiment plate (clairement visible sur le spectre G entre 10 et 0,3 Hz).

Les deux sections suivantes sont consacrées à la disparition de la boucle inductive à partir du 20^{ème} cycle et à la région BF des spectres.

➤ Interprétation de la disparition du phénomène inductif au cours du cyclage

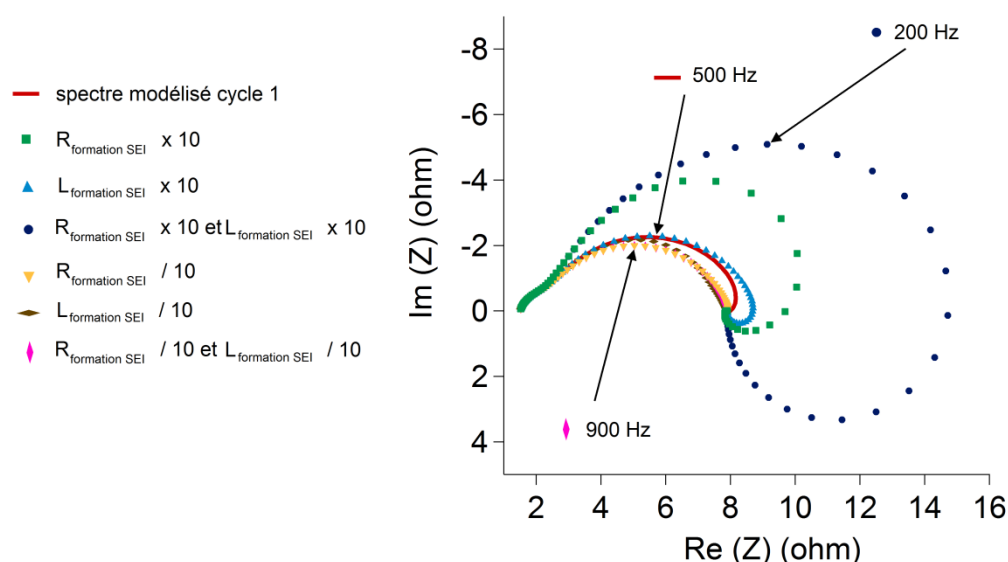


Figure IV-10. (-) Spectre impédancémétrique issu de la modélisation de la région HF ($f > 10$ Hz) du spectre obtenu après 1 cycle. Les autres spectres représentés ont été simulés en faisant varier les valeurs des paramètres électriques $R_{\text{formation SEI}}$ et $L_{\text{formation SEI}}$, les autres paramètres restant identiques.

Comme décrit paragraphe III-2-4-5, la boucle inductive est modélisée par un couplage de R_{TC} avec une association $R_{\text{formation SEI}}/L_{\text{formation SEI}}$. Pour mieux comprendre ce que signifie la disparition de ce phénomène d'un point de vue de la modélisation impédancemétrique et de l'évolution des valeurs de $R_{\text{formation SEI}}$ et $L_{\text{formation SEI}}$, nous avons repris les paramètres obtenus pour l'affinement du cycle 1 et nous avons simulé des spectres impédancemétriques en faisant varier $R_{\text{formation SEI}}$ et $L_{\text{formation SEI}}$, les autres paramètres restant identiques (Figure IV-10). Ainsi, le spectre en rouge sur la figure est le même que le spectre simulé représenté Figure IV-9-A). L'augmentation de $R_{\text{formation SEI}}$ et / ou $L_{\text{formation SEI}}$ (spectres ■, ▲, ●) entraîne une exacerbation de la boucle inductive ; au contraire une diminution de $R_{\text{formation SEI}}$ et / ou $L_{\text{formation SEI}}$ (spectres ▼, ◆, ◇) provoque sa disparition. Ces observations fournissent une première hypothèse d'ordre cinétique à la disparition de la boucle. En effet, rappelons qu'une des conditions d'apparition du phénomène inductif réside dans la compétition entre les processus de transfert de charge et de formation parasite de SEI (paragraphe III-2-4-5). Le produit $R_{\text{formation SEI}}L_{\text{formation SEI}}$ étant inversement proportionnel à la fréquence caractéristique du phénomène de réduction de l'électrolyte, si le produit RL devient suffisamment faible et donc la fréquence caractéristique suffisamment élevée, les processus de transfert de charge et de réduction de l'électrolyte ne sont plus en compétition et la boucle inductive n'est plus observée. La deuxième hypothèse pour expliquer la disparition du phénomène inductif, au cours du cyclage, est simplement liée au fait que la SEI se stabilise et que le phénomène de dégradation de l'électrolyte ne survient plus lors de la mesure impédancemétrique. Ainsi, théoriquement, la disparition de la boucle inductive qui survient après une vingtaine de cycles peut être associée à un phénomène parasite de formation de SEI qui est soit devenu très rapide et qui n'est plus visible sur le spectre (hypothèse 1), soit qui n'existe plus parce que la couche de passivation s'est stabilisée (hypothèse 2). Néanmoins, nous pouvons penser qu'une réaction de dégradation de l'électrolyte très rapide provoquerait une instabilité importante du système et une dégradation accélérée des performances électrochimiques lors du vieillissement, or rappelons que l'efficacité coulombique obtenue est très proche de 1 et les courbes quasiment superposables d'un cycle à l'autre à partir de quelques dizaines de cycles (Figure IV-6). De plus, l'évolution de R_{SEI} , quasiment constante lors du vieillissement (Tableau IV-3) indique que l'épaisseur de SEI évolue très peu. Par conséquent, nous avons retenu l'hypothèse 2 : après quelques dizaines de cycles, la SEI à la surface de cette électrode de silicium cyclée dans le domaine β est devenue stable ; lors de la mesure, elle ne se fracture pas et la réduction de l'électrolyte n'a plus lieu. Les phénomènes survenant au cours des premiers cycles et conduisant à cette stabilisation n'ont pas été étudiés mais nous pouvons

supposer qu'au début du cyclage, l'épaisseur de la SEI augmente légèrement jusqu'à ce qu'elle puisse supporter les variations surfaciques des particules sans craquer. En outre, ces résultats justifient *a posteriori* l'affinement de nos spectres pour les cycles 20 et au-delà sans le couplage de R_{TC} avec $R_{\text{formation SEI}} // L_{\text{formation SEI}}$: lorsque la boucle inductive n'est pas observée, le phénomène de dégradation de l'électrolyte ne se produit pas et la présence de $R_{\text{formation SEI}} // L_{\text{formation SEI}}$ dans le circuit équivalent n'est plus nécessaire. Enfin, comme évoqué dans le paragraphe III-2-4-5, les simulations présentées Figure IV-10 mettent également en évidence l'impact du processus de formation parasite de SEI sur le transfert de charge dont la fréquence caractéristique, qui est indiquée pour quelques spectres, diminue fortement (respectivement augmente) lorsque le phénomène inductif est exacerbé (respectivement minimisé).

➤ **Région BF des spectres – diffusion (ici, correspondant à $f < \sim 10$ Hz)**

Comme évoqué précédemment, l'allure des spectres à BF (pour rappel : domaine de fréquence associé à la diffusion des ions lithium) est très différente de celle observée en fin de délithiation pour l'électrode cyclée dans le domaine α (paragraphe III-3-8). Les résultats expérimentaux montrés ici peuvent être modélisés par un circuit équivalent associé à des pores électrochimiquement actifs : contrairement à la modélisation décrite paragraphe III-3-8, le transfert de charge, la double-couche, la résistance et la capacité du film de SEI ainsi que la diffusion du lithium sont cette fois-ci uniformément distribués dans les pores (annexe « Lignes de transmission modifiées pour la modélisation d'électrodes poreuses à base de Si nanométrique »). L'impédance qui en résulte se comporte alors comme la racine carrée de l'impédance associée à une électrode plane (non poreuse). Cette modélisation permet ainsi d'expliquer « l'aplatissement » général des spectres y compris la partie diffusionnelle : la droite à 45° correspondrait à la remontée capacitive (droite à 90° pour une électrode plane) caractéristique d'une diffusion restreinte et la portion observée sur les spectres 100, 150 et 170 entre ~ 10 Hz et $\sim 0,3$ Hz peut être vue comme une droite à $22,5^\circ$ et associée à une diffusion semi-infinie de type Warburg (droite à 45° pour une électrode plane).

La modélisation des pores en fin de délithiation et en fin de lithiation est donc complètement différente. Pour rappel, en fin de délithiation, les pores peuvent être considérés comme inactifs électrochimiquement (bloquants) : nous les avons simplement modélisés comme des réservoirs d'électrolyte confiné induisant une simple polarisation supplémentaire (paragraphe III-3-8). En revanche, comme nous venons de le décrire, en fin de lithiation, les pores sont

actifs électrochimiquement et restent le siège des phénomènes de transfert de charge, double couche ainsi que ceux relatifs aux capacité et résistance liées à la présence de la SEI. Nous pensons que ces variations impédancémétriques observées sont à associer aux changements morphologiques (ou « respiration ») subis par l'électrode, qui peut être vue ici très schématiquement comme une éponge. Lors de la lithiation, l'expansion de l'électrode (certainement responsable de la formation de fractures) laisse l'électrolyte liquide pénétrer au cœur de celle-ci et imprégner les pores de sorte que les réactions interfaciales se retrouvent distribuées dans les porosités ouvertes et actives. La délithiation de l'électrode, associée à une possible rétraction, fait ressortir l'électrolyte du cœur de l'électrode et assèche les porosités qui deviennent alors inactives : le transfert de charge et la double couche sont majoritairement rapportés au seul contact « extérieur » électrolyte liquide / surface d'électrode. Ces résultats impédancémétriques mettent en évidence une véritable dynamique de l'électrode et sont un argument de plus en faveur d'un cyclage dans un domaine de type β . Ce mode de cyclage permettrait le maintien en activité de l'ensemble des porosités de l'électrode et limiterait le colmatage / la fermeture / l'assèchement des pores, ces phénomènes semblant survenir principalement lors de la délithiation (ou rétraction) totale de l'électrode.

Concernant l'évolution des spectres lors du cyclage (Figure IV-9), comme évoqué précédemment, une hausse de $|Z|_{BF}$ est observée au cours du vieillissement et la forme de la région BF des spectres change avec une portion de droite à $22,5^\circ$ qui semble devenir de plus en plus importante. Néanmoins, ces variations sont modestes et peuvent difficilement expliquer la perte de capacité constatée après 160 cycles.

IV-2-2-5. Discussion

Les performances électrochimiques des électrodes de silicium cyclées dans le domaine β sont intéressantes puisqu'une capacité de 1200 mAh.g^{-1} peut être échangée pendant plus de 160 cycles. Au cours des 40 premiers cycles, les courbes de cyclage subissent des variations importantes et l'efficacité coulombique est inférieure à 1 traduisant une évolution importante du système, concernant potentiellement la composition du matériau actif et / ou l'épaisseur de la SEI, *etc.* Au-delà, jusqu'à ~ 160 cycles, le système évolue très peu même si une augmentation de l'impédance est observée : (i) les courbes potentiel / capacité sont superposables (Figure IV-6-D)), (ii) l'efficacité coulombique est égale à 1 (Figure IV-6-B)), (iii) l'évolution de la composition du matériau actif apparaît stable au cours du cyclage (Figure IV-8). Ces faibles variations sont liées à une SEI qui semble particulièrement stable à

la surface des particules de matériau actif puisqu'une disparition de la boucle inductive est constatée après 20 cycles. Par ailleurs, les résultats impédancemétriques montrent une bonne imprégnation des pores de l'électrode par l'électrolyte et une surface électrochimiquement active élevée : les phénomènes de colmatage / fermeture / assèchement des pores sont très limités. Néanmoins, une chute de capacité brutale est observée après ~160 cycles. Les analyses XPS (Figure IV-7) ne semblent pas indiquer la présence d'une espèce de type SiO_wF_z à la surface de l'électrode écartant l'hypothèse d'une détérioration de l'interaction entre les particules de matériau actif et le liant CMC³⁹⁸. En revanche, d'autres raisons peuvent expliquer la dégradation des performances électrochimiques de l'électrode notamment : (i) même si le système semble stable, il est probable que les changements volumiques survenant à chaque cycle fragilisent l'électrode entraînant la déconnexion de certaines particules de matériau actif, (ii) ces changements volumiques répétés peuvent également dégrader les propriétés mécaniques du liant polymérique qui ne parvient plus à jouer son rôle et (iii) la contre électrode en Li métal se détériore sévèrement lors du vieillissement et ne permet plus d'échanger 1200 mAh.g^{-1} avec l'électrode de travail. Pour tenter d'infirmer ou confirmer l'hypothèse (iii), nous avons désassemblé la pile bouton après 170 cycles et remonté l'électrode de silicium dans une nouvelle pile mais nous ne sommes pas parvenus à conserver la totalité de la matière active à la surface de l'électrode au cours de l'opération. En ce qui concerne les hypothèses (i) et (ii), des analyses complémentaires, que nous n'avons pas réalisées, notamment des observations par MEB de la tranche de l'électrode au cours du cyclage (Figure III-30), seraient intéressantes. Finalement, même s'il ne permet pas l'obtention d'un système parfaitement stable sur plusieurs centaines de cycles pour des raisons encore mal comprises, le cyclage de type β montre des performances électrochimiques prometteuses.

IV-2-3. Bilan et perspectives

Comme évoqué paragraphe IV-2-1, des cyclages galvanostatiques ont été réalisés avec plusieurs capacités échangées pour les domaines α et β ; le Tableau IV-4 rassemble les résultats obtenus. La capacité totale indiquée est la capacité relative à la masse de silicium et à la masse éventuelle de lithium du matériau actif dans son état « délithié ». Les variations de surface et de volume des particules ont été calculées en utilisant le modèle décrit précédemment (Figure IV-4). La durée de vie correspond quant à elle au nombre de fois

³⁹⁸ Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 394-404

qu'une électrode peut être lithiée (pour le domaine α) ou délithiée (pour le domaine β) avec la capacité désirée avant d'atteindre la borne en potentiel de 0,005 V (pour le domaine α) ou 1,2 V (pour le domaine β). Les domaines caractérisés par des variations de volume / surface identiques apparaissent dans la même couleur.

Composition théorique du matériau actif lors du cyclage	Si \leftrightarrow Li _{0,4} Si	Si \leftrightarrow Li _{0,8} Si	Si \leftrightarrow Li _{1,25} Si	Li _{2,5} Si \leftrightarrow Li _{3,75} Si	Li _{1,9} Si \leftrightarrow Li _{3,75} Si	Li _{1,25} Si \leftrightarrow Li _{3,75} Si
Type de domaine	α	α	α	β	β	β
Capacité (mAh par gramme de Si)	400	750	1200	1200	1780	2400
Capacité totale (mAh.g ⁻¹)	400	750	1200	750	1205	1925
Capacité totale (mAh.cm ⁻³)	930	1750	2800	930	1750	2800
Variation de volume	+33%	+62%	+100%	+33%	+62%	+100%
Variation de surface	+21%	+38%	+59%	+21%	+38%	+59%
Durée de vie (nombre de cycles)	>150	78	55	>150	72	49

Tableau IV-4. Valeurs de (i) l'évolution de la composition théorique du matériau actif lors du cyclage, (ii) la capacité relative à la masse de silicium, (iii) la capacité totale, (iv) les variation de volume et de surface et (v) la durée de vie des électrodes de silicium pour plusieurs « domaines de lithiation ».

Ces résultats indiquent que, dans le cas de notre système, il semble y avoir une corrélation entre les variations volumique / surfacique subies par les particules de matériau actif et la durée de vie de l'électrode. Comme vu Figure IV-6, l'électrode dont la composition du matériau actif varie entre Li_{2,5}Si et Li_{3,75}Si montre une durée de vie de plus de 150 cycles. Il est intéressant de noter qu'une électrode de silicium cyclée dans le domaine α à une capacité massique identique, 750 mAh.g⁻¹, peut être cyclée moins de 80 fois. On note également que, pour une même capacité massique, les capacités volumiques sont plus faibles pour le domaine β . Cette comparaison est néanmoins peu révélatrice de la densité d'énergie volumique finale de l'électrode : comme décrit précédemment, pour une capacité massique identique, les particules cyclées dans le domaine α subissent des variations volumiques plus importantes et nécessitent en conséquence une porosité d'électrode plus élevée³⁹⁹. Finalement, comparé à une référence de graphite, le système cyclé dans le domaine β entre Li_{2,5}Si et Li_{3,75}Si, présente des caractéristiques intéressantes pour une utilisation en tant que matériau actif d'électrode négative pour accumulateur Li-ion (Tableaux IV-4 et I-1) : (i) une capacité volumique légèrement supérieure : 930 mAh.cm⁻³ contre 837 mAh.cm⁻³ et (ii) une capacité massique deux fois plus élevée : 750 mAh.g⁻¹ contre 372 mAh.g⁻¹. Néanmoins, comparé à du graphite,

³⁹⁹ Beattie, S. D. ; Larcher, D. ; Morcrette, M. ; Simon, B. ; Tarascon, J. –M. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A158-A163

le potentiel de fonctionnement du matériau est plus haut : $\sim 0,15$ V en lithiation et $\sim 0,35$ V en délithiation (Figure IV-6) contre $\sim 0,05$ V pour le graphite ; cette différence de potentiel diminue la densité d'énergie de l'accumulateur mais peut éviter un phénomène de « plating », ou dépôt de lithium métallique sur l'électrode négative, en cas de charge de l'accumulateur à régime élevé⁴⁰⁰.

IV-3. Accumulateur Li-ion comprenant une électrode négative pré lithiée

Les résultats obtenus en pile bouton face à du lithium métal pour des électrodes de silicium cyclées dans un domaine de type β sont prometteurs. Néanmoins, la possibilité d'appliquer ces conditions de cyclage et leur intérêt éventuel en accumulateur Li-ion restent à évaluer.

IV-3-1. Problématique

Dans un accumulateur Li-ion, la capacité échangée est généralement fixée par la quantité de lithium se trouvant dans l'électrode positive et susceptible d'être désinsérée ; quant à l'électrode négative, elle ne contient pas de lithium initialement. Cycliser une électrode de silicium dans le domaine β consiste à théoriquement faire varier la composition du matériau actif entre $\text{Li}_{3,75-x}\text{Si}$ et $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$. Comme schématisé sur la Figure IV-11, l'électrode négative en silicium contient alors en permanence une quantité importante de lithium (représentée en bleu hachuré sur la figure) qui n'est pas échangée au cours des cycles de charge / décharge de l'accumulateur : il faut donc trouver un moyen de lithier partiellement l'électrode de silicium à hauteur de cette capacité non échangée. Il est à noter que cette capacité ne peut *a priori* pas provenir de l'électrode positive : le gain en densité d'énergie serait alors complètement perdu.

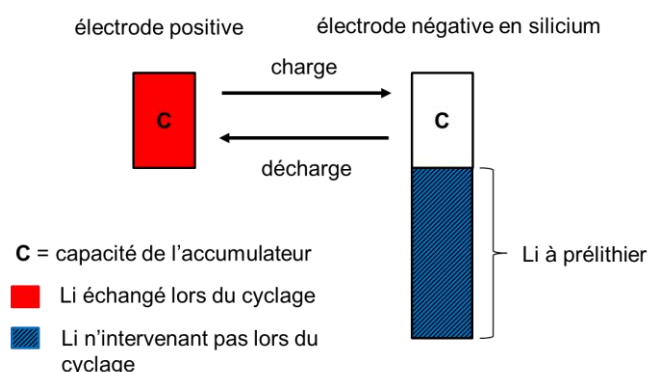


Figure IV-11. Représentation schématique des échanges de lithium dans un accumulateur Li-ion comprenant une électrode de silicium cyclée dans un domaine de type β .

⁴⁰⁰ Marom, R. ; Amalraj, S. F. ; Leifer, N. ; Jacob, D. ; Aurbach, D. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 9938-9954

Plusieurs stratégies de « pré lithiation » de l'électrode de silicium ont été envisagées notamment l'utilisation de composés cristallins $\text{cr-Li}_x\text{Si}$ directement comme matériau actif d'électrode négative. Néanmoins, le paragraphe II-1-4 a mis en évidence l'extrême réactivité de ces alliages rendant impossible une éventuelle formulation aqueuse. Nous nous sommes rapidement tournés vers une « pré lithiation » électrochimique des électrodes. Plusieurs solutions sont possibles mais celle qui nous a paru la plus pertinente et la plus simple à mettre en œuvre est la pré lithiation spontanée par simple contact entre l'électrode de silicium et du lithium métal dans un milieu électrolytique contenant des ions Li^+ . Liu *et al*⁴⁰¹ ont étudié cette réaction pour des nanofils de silicium, le but de ces travaux étant de pré lithier le silicium en vue d'un assemblage d'un accumulateur de type soufre / silicium lithié. Selon les auteurs, la lithiation spontanée du silicium est possible d'un point de vue thermodynamique puisque l'enthalpie libre ΔG de la réaction $3,75\text{Li} + \text{Si} \rightarrow \text{Li}_{3,75}\text{Si}$ est égale à :

$$\Delta G = -nFE = -36 \text{ kJ/mol} \quad (\text{IV-3})$$

Avec n le nombre d'électrons échangé lors de la réaction, F la constante de Faraday et E le potentiel de première insertion du lithium dans du silicium cristallin, $\sim 0,1$ V (Figure III-1). A noter que nous nous sommes permis de considérer la réaction $3,75\text{Li} + \text{Si} \rightarrow \text{Li}_{3,75}\text{Si}$ à la place de $4,4\text{Li} + \text{Si} \rightarrow \text{Li}_{4,4}\text{Si}$ envisagée par les auteurs dans la référence. Forney *et al*⁴⁰² ont également travaillé sur cette réaction mais pour des électrodes à base de nanotubes de carbone / silicium, l'objectif étant cette fois de compenser l'irréversibilité importante observée lors du premier cycle pour ces nanostructures. Dans le cadre de ces travaux de thèse, la réaction de lithiation spontanée du silicium est étudiée pour nos électrodes de silicium nanométrique

IV-3-2. Etude de la réaction spontanée du lithium et du silicium

Pour évaluer la possibilité de pré lithier notre système par réaction spontanée, plusieurs piles boutons ont été assemblées selon le schéma présenté Figure IV-12. Dans une pile bouton sont introduits : (i) une pastille d'électrode de silicium de diamètre 14 mm (pour rappel, le grammage est de $\sim 1,5$ mg de Si par cm^2), (ii) une pastille de lithium métal également de diamètre 14 mm et d'épaisseur 135 μm en contact direct avec l'électrode de silicium, (iii) une cale en acier inoxydable et un ressort pour assurer un contact intime entre le lithium métal et l'électrode de silicium, (iv) 250 μL d'un électrolyte constitué de EC : DEC (1 : 1 en volume) dans lequel LiPF_6 est dissous à 1 M. Le calcul n'est pas détaillé ici mais il est à noter que la

⁴⁰¹ Liu, N. ; Hu, L. ; McDowell, M. T. ; Jackson, A. ; Cui, Y. *ACS Nano* **2011**, 5, 6487-6493

⁴⁰² Forney, M. W. ; Ganter, M. J. ; Staub, J. W. ; Ridgley, R. D. ; Landi, B. J. *Nano Lett.* **2013**, 13, 4158-4163

quantité de lithium métallique contenue dans la pile bouton est environ dix fois supérieure à la quantité nécessaire pour lithier complètement l'électrode de silicium et obtenir l'alliage $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$. Les piles sont ensuite serties et laissées au repos à 25 °C pendant un temps, désigné par le terme « temps de réaction ».

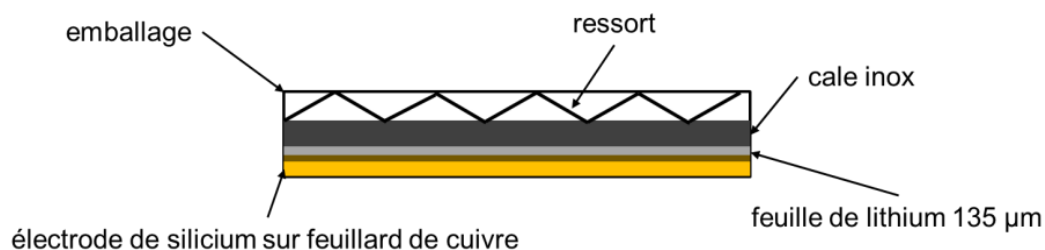


Figure IV-12. Schéma du montage utilisé pour étudier la réaction spontanée de lithiation d'une électrode de silicium nanométrique. Pour ce montage, le lithium est en large excès.

Après ce « temps de réaction », les piles boutons sont desserties en boîte à gants. La feuille de lithium métal est délicatement retirée de l'électrode de silicium. Cette dernière est réassemblée dans une pile bouton *vs* Li métal suivant la procédure décrite dans le paragraphe II-2-1-2. La pile bouton subit ensuite une charge jusqu'à 1,2 V, *i. e.* une délithiation de l'électrode de silicium. Jusqu'à un temps de réaction de 5 h, les capacités délithiées sont indiquées Figure IV-13 (zoom) et les courbes de délithiation correspondantes, rassemblées sous une accolade, sont représentées Figure IV-14. Ces résultats indiquent (i) qu'une lithiation spontanée du silicium survient quand une électrode de silicium nanométrique et une feuille de lithium sont placées en contact dans un électrolyte contenant des ions Li^+ et (ii) que cette réaction semble, dans nos conditions expérimentales, plutôt linéaire avec le temps de contact ou temps de réaction. Au-delà de 5 h, malgré plusieurs tentatives, il n'a pas été possible de manipuler les électrodes de silicium durant les étapes d'assemblage / désassemblage sans perdre de la matière active : la capacité lithiée est devenue trop importante pour que la formulation proposée dans cette étude, non optimisée, permette le maintien de la cohésion mécanique de l'électrode.

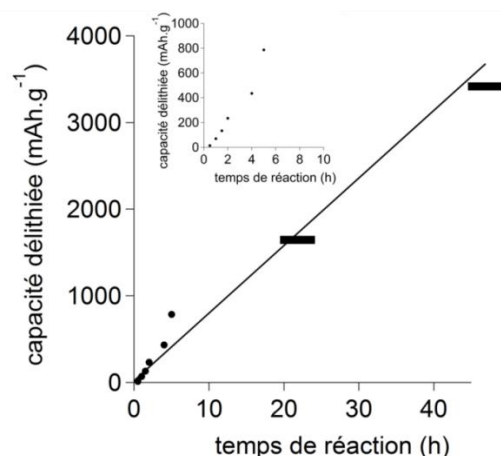


Figure IV-13. Capacités délithiées en fonction du temps de réaction entre le lithium et le silicium. Tous les points expérimentaux n'ont pas été obtenus dans les mêmes conditions. Les capacités représentées par des points (●) sont issues du montage représenté Figure IV-12 ; les capacités indiquées par des barres (—) sont issues du montage représenté Figure IV-15.

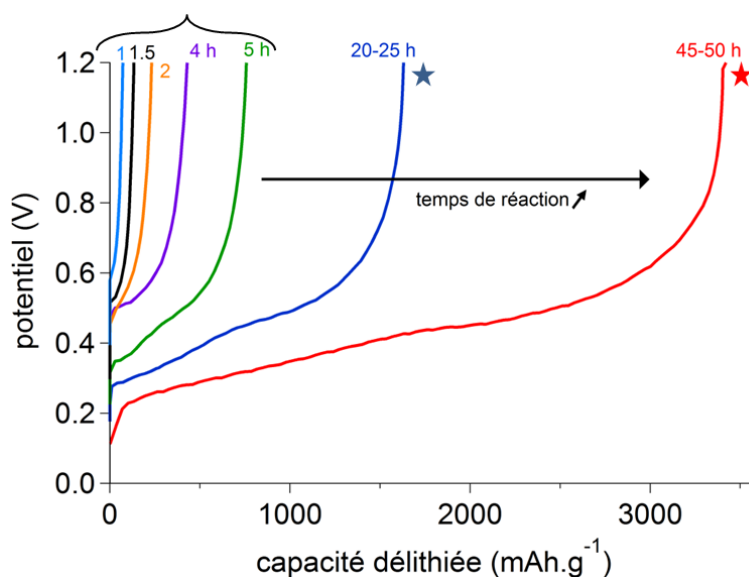


Figure IV-14. Courbes potentiel / capacité pour plusieurs temps de réaction entre le lithium et le silicium. Les courbes rassemblées sous l'accolade sont issues du montage représenté Figure IV-12 ; les courbes indiquées par une étoile sont issues du montage représenté Figure IV-15.

Afin de s'affranchir de l'étape d'assemblage / désassemblage et de tenter de lithier des capacités plus importantes, deux piles boutons, désignées par PB1 et PB2 ont été réalisées selon le protocole expérimental décrit paragraphe II-2-1-2 ; pour les deux piles boutons, l'électrode de travail est constituée d'une électrode de silicium sur laquelle un morceau de

lithium a été déposé (Figure IV-15). La masse de ce morceau de lithium correspond à une lithiation de 1800 mAh par gramme de silicium pour PB1 et 3600 pour PB2.

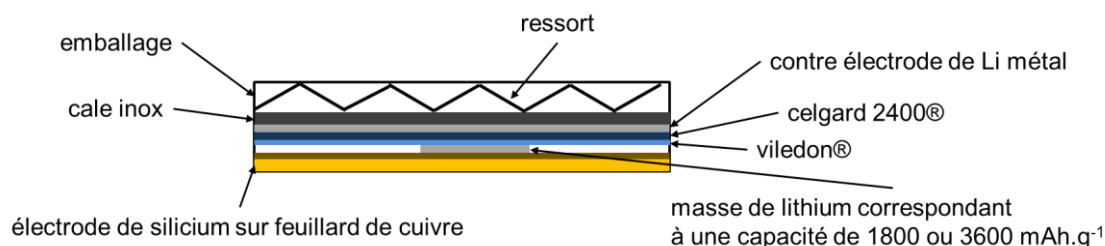


Figure IV-15. Schéma du montage utilisé pour étudier la réaction spontanée de lithiation d'une électrode de silicium nanométrique. Pour ce montage, la masse de lithium est fixée afin de lithier une capacité de 1800 (PB1) ou 3600 mAh par gramme de silicium (PB2).

Après l'assemblage, les deux piles boutons ont été laissées au repos et le potentiel entre la contre électrode en Li métal et l'électrode de travail a été enregistré (Figure IV-16). La première partie de chacune des deux courbes est constituée d'un pseudo plateau dont le potentiel est compris entre 0,05 et 0,1 V. Après cette étape, le potentiel augmente avant de se stabiliser à ~0,17 V après 20-25 h pour PB1 et à ~0,1 V après 45-50 h pour PB2. Ces valeurs de potentiel sont très proches de celles obtenues, après relaxation, pour des électrodes de silicium lithiées galvanostatiquement respectivement à hauteur de 1800 et 3600 mAh.g⁻¹ (Figure IV-17). Ainsi, nous pouvons supposer que lorsque le potentiel pour PB1 (ou PB2) se stabilise, la réaction de lithiation spontanée du silicium est terminée et l'électrode est dans le même état de lithiation qu'une électrode lithiée de manière galvanostatique à une capacité de 1800 mAh.g⁻¹ (ou 3600 mAh.g⁻¹) ; ce temps avant stabilisation a donc été considéré comme le « temps de réaction ». Après cette stabilisation, PB1 et PB2 ont subi une charge vs Li métal, *i. e.* une délithiation de l'électrode de silicium. Les courbes obtenues sont reportées Figure IV-14 et marquées par des étoiles. Les capacités délithiées, 1653 mAh.g⁻¹ pour PB1 et 3421 mAh.g⁻¹ pour PB2, sont légèrement inférieures aux capacités correspondant aux masses de lithium : comme pour un cyclage galvanostatique, une SEI doit se former à la surface des électrodes de silicium consommant irréversiblement des ions Li⁺ et des électrons. Ces capacités délithiées sont également reportées sur la Figure IV-13 (—). Finalement, ces résultats indiquent que (i) une électrode de silicium nanométrique peut être très fortement lithiée par lithiation spontanée et (ii) dans nos conditions expérimentales, le temps de réaction entre le lithium et le silicium semble être plutôt linéaire avec le niveau de pré-lithiation désiré, la vitesse obtenue ici est de l'ordre de 1 Li par atome de Si en 10 h. Cela n'a pas été étudié

dans le cadre de cette thèse, mais de nombreux paramètres sont susceptibles d'influer sur cette cinétique, entre autres : la température, la pression appliquée⁴⁰³ ou la distribution du lithium métal à la surface de l'électrode de silicium.

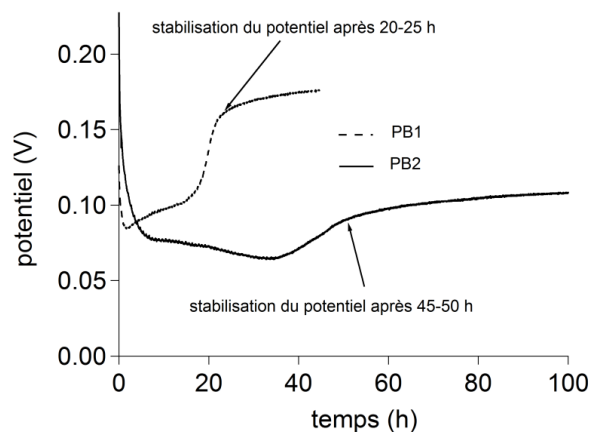


Figure IV-16. Evolution du potentiel pour PB1 et PB2 assemblées selon le montage représenté Figure IV-15 et laissées au repos.

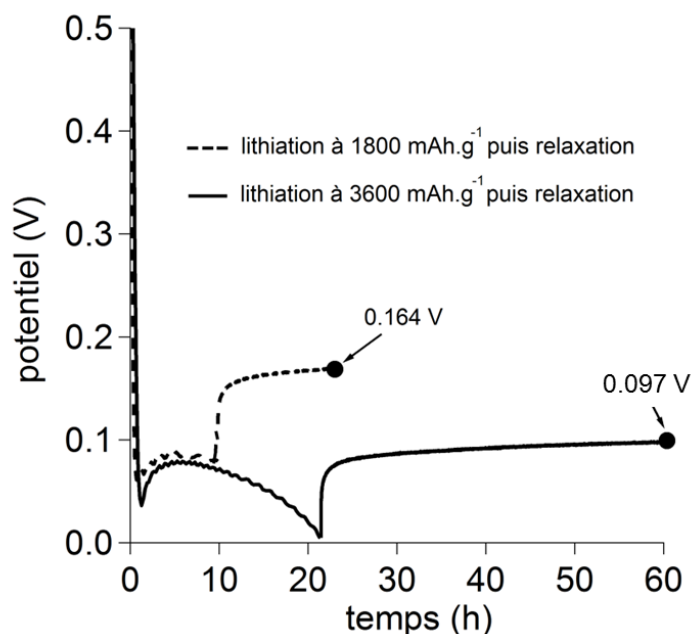


Figure IV-17. Courbes de potentiel vs Li métal pour deux électrodes de silicium lithiées respectivement à hauteur de 1800 et 3600 mAh.g⁻¹ à un régime de C/20 ($C = 3600 \text{ mAh.g}^{-1}$) puis relaxées.

Cette étude démontre la possibilité de prélithier l'électrode de silicium *in situ* en déposant du lithium métal à la surface de l'électrode. Lorsque l'électrolyte est ajouté, la réaction de lithiation spontanée survient et permet, dans le cas de notre système électrochimique, une

⁴⁰³ Forney, M. W. ; Ganter, M. J. ; Staub, J. W. ; Ridgley, R. D. ; Landi, B. J. *Nano Lett.* **2013**, 13, 4158-4163

prélithiation importante de l'électrode en quelques dizaines d'heures. En outre, cette solution présente l'avantage majeur d'éviter la manipulation des très réactifs composés Li_xSi .

IV-3-3. Assemblages et performances électrochimiques d'accumulateurs Li-ion comprenant une électrode négative pré lithiée

Même si nous ne sommes pas parvenus à obtenir un cyclage parfaitement stable face à une contre électrode en Li métal, les deux premières sections de ce chapitre ont permis de mettre en évidence l'intérêt de l'ajout de FEC dans l'électrolyte et le cyclage de l'électrode dans un domaine de type β . Dans cette dernière partie du manuscrit, des accumulateurs Li-ion ont été réalisés en combinant ces deux voies d'amélioration des performances électrochimiques. La pré lithiation de l'électrode de silicium est réalisée *in situ* par réaction spontanée du lithium et du silicium (paragraphe IV-3-2).

IV-3-3-1. Résultats préliminaires : réalisation d'accumulateurs Li-ion en pile bouton

Dans ce paragraphe, les électrodes de silicium sont identiques à celles étudiées dans les sections III-1, III-2, III-3, IV-1 et IV-2 ; pour rappel, elles sont constituées de silicium nanométrique (65%) et formulées avec de la CMC. La porosité initiale est égale à ~60% et le grammage en silicium est de ~1,5 mg par cm^2 .

Un accumulateur Li-ion est d'abord assemblé en pile bouton. Les électrodes utilisées sont des pastilles de 16 mm pour l'électrode de silicium et 14 mm pour l'électrode positive. Pour cycliser l'électrode de silicium dans un domaine de type β , l'électrode négative est constituée d'une électrode de silicium sur laquelle est posée une certaine quantité de lithium métal en vue d'une pré lithiation *in situ* (paragraphe IV-3-2). Afin de couvrir la plus grande surface d'électrode possible et d'améliorer éventuellement l'homogénéité de la pré lithiation au sein de l'électrode, une feuille de lithium de faible épaisseur, ~50 μm , a été utilisée. La quantité de lithium métal a été déterminée afin de pré lithier l'électrode de silicium à hauteur de 2000 mAh.g^{-1} ; cela correspond au matériau actif initial $\text{Li}_{2,1}\text{Si}$. Quant à l'électrode positive, elle est constituée d'un mélange de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (92%), de carbone divisé (2%), de fibres de carbone (2%) et de PVDF (4%) ; la capacité réversible de cette électrode a été mesurée préalablement en pile bouton vs Li métal, elle est de ~165 mAh par gramme de NMC. L'équilibrage entre les électrodes positive et négative est réalisé afin de cycliser le silicium sur une capacité de 1200 mAh par gramme de silicium, soit en incluant la masse de lithium

nécessaire à la préliθiation, 800 mAh.g^{-1} . Théoriquement, la composition du matériau actif à l'électrode négative varie donc, au cours du cyclage, entre $\text{Li}_{2,1}\text{Si}$ et $\text{Li}_{3,35}\text{Si}$: en fin de charge, la teneur en lithium reste légèrement inférieure à celle dans $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ limitant ainsi le risque de formation de Li métal. L'électrolyte utilisé est le même que celui étudié paragraphe IV-1, il contient 10% de FEC. Par ailleurs, afin de comparer les performances électrochimiques obtenues, un accumulateur Li-ion identique mais sans lithium déposé sur l'électrode de silicium a également été réalisé.

Les deux piles boutons ainsi assemblées ont été laissées au repos pendant $\sim 50 \text{ h}$ afin de permettre la réaction spontanée de l'électrode de silicium avec le lithium métal (paragraphe IV-3-2). Des cycles de charge / décharge ont ensuite été imposés aux deux accumulateurs. Le régime de cyclage est de $C/7$ ($C = 2,3 \text{ mAh}$), cela correspond à un courant de $\sim \pm 0,32 \text{ mA}$. Les bornes en potentiel ont été fixées à $4,2 \text{ V} / 2,5 \text{ V}$ pour les fins de charge / décharge.

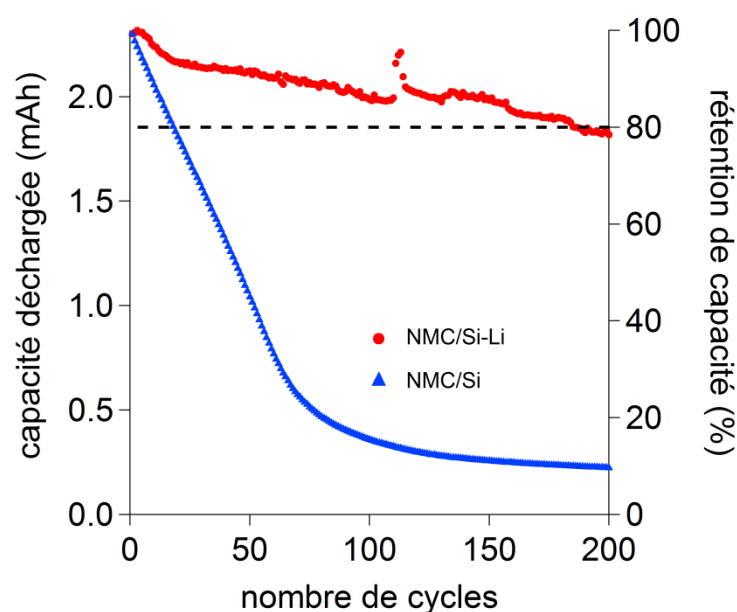


Figure IV-18. Capacités déchargées vs nombre de cycles pour deux accumulateurs piles boutons : (i) avec une électrode de silicium préliθiée et (ii) avec une électrode de silicium non préliθiée.

La Figure IV-18 indique les capacités déchargées en fonction du nombre de cycles pour les deux accumulateurs assemblés : (●) avec l'électrode de silicium préliθiée et (▲) avec l'électrode de silicium non préliθiée. Pour l'accumulateur contenant une simple électrode de silicium, une chute rapide de la capacité est observée ; en considérant que la fin de vie d'une batterie est atteinte lorsque la valeur de la capacité déchargée devient inférieure à 80% de la capacité initiale, cet accumulateur a une durée de vie de ~ 20 cycles. Comme décrit dans le

paragraphe I-3-3, ces résultats s'expliquent principalement par une consommation irréversible d'électrons et d'ions lithium à chaque cycle pour reconstituer la SEI à la surface des particules de silicium. La cyclabilité de l'autre accumulateur, qui contient l'électrode de silicium pré lithiée, est plus intéressante : la capacité est plutôt stable et peut être maintenue au-dessus de 80% de la capacité initiale pendant au moins 180 cycles. L'augmentation de la capacité déchargée au 110^{ème} cycle est à noter ; nous l'avons attribué à une hausse ponctuelle de la température du local dans lequel le cyclage a été réalisé. Ces premiers résultats obtenus en Li-ion sont très encourageants. Néanmoins, ce montage deux électrodes ne permet pas de suivre le potentiel des électrodes positive et négative séparément. En particulier, pour l'accumulateur contenant l'électrode de Si-Li, il est difficile d'analyser l'évolution de la composition du matériau actif de l'électrode négative au cours du cyclage : l'étape de pré lithiation *in situ* a-t-elle bien eu lieu ? Le système est-il stable ou bien y'a-t-il une délithiation progressive de l'électrode Si-Li ? Dans ce cas, le lithium pré lithié ne serait qu'une réserve de lithium compensant la perte irréversible d'ions lithium et d'électrons dans la formation de produits de SEI à chaque cycle. Pour répondre à ces questions, un accumulateur Li-ion comprenant une électrode de silicium pré lithiée et une électrode de référence en lithium métal a été assemblé (paragraphe IV-3-3-3). Préalablement, afin de tenter d'améliorer encore les performances électrochimiques de nos électrodes de silicium, le paragraphe suivant est consacré à l'impact du remplacement du liant CMC par du PAA.

IV-3-3-2. Utilisation de l'acide polyacrylique (PAA) comme liant polymérique

Plusieurs études ont montré l'effet bénéfique de l'utilisation du PAA comme liant polymérique à la place de la CMC^{404,405,406,407}, notamment celle conduite par Paireau *et al*⁴⁰⁷ dans le cadre de sa thèse effectuée au sein de notre laboratoire. Une électrode de silicium a ainsi été réalisée en suivant le même protocole que celui détaillé paragraphe II-2-1-2 mais en remplaçant le liant CMC par du PAA (Sigma Aldrich®, $M = 250 \text{ kg.mol}^{-1}$). L'épaisseur d'enduction et la pression de calandrage ont été ajustées afin d'obtenir une électrode de silicium présentant les mêmes caractéristiques que celles étudiées jusqu'à présent : ~1,5 mg de silicium par cm^2 et une porosité initiale égale à ~60%. Cette électrode de silicium

⁴⁰⁴ Magasinski, A. ; Zdyrko, B. ; Kovalenko, I. ; Herzberg, B. ; Burtovyy, R. ; Huebner, C. F. ; Fuller, T. F. ; Luzinov, I. ; Yushin, G. *ACS Applied Mater. Interfaces* **2010**, 2, 3004-3010

⁴⁰⁵ Han, Z. -H. ; Yabuuchi, N. ; Shimomura, K. ; Murase, M. ; Yui, H. ; Komaba, S. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 9014-9020

⁴⁰⁶ Komaba, S. ; Yabuuchi, N. ; Ozeki, T. ; Han, Z. J. ; Shimomura, K. ; Yui, H. ; Katayama, Y. ; Miura, T. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 1380-1389

⁴⁰⁷ Paireau, C., *Thèse*, Université d'Orléans **2012**

contenant du PAA a ensuite subi un cyclage électrochimique identique à celui décrit paragraphe III-3-2 dans un électrolyte constitué de EC : DEC (1 : 1 en volume) dans lequel LiPF_6 est dissous à 1 M. La Figure IV-19 représente en fonction du nombre de cycles l'évolution A) des capacités lithiée / délithiée et B) de l'efficacité coulombique. Comparées à celles obtenues avec de la CMC (paragraphe III-3-2), les performances électrochimiques sont sensiblement améliorées puisque une capacité de 1200 mAh.g^{-1} peut être échangée pendant environ 150 cycles. L'efficacité coulombique initiale est de $\sim 93\%$ contre $\sim 92\%$ pour l'électrode formulée avec de la CMC. Durant les 30 premiers cycles, l'efficacité coulombique augmente avant de se stabiliser à $\sim 99\%$. Même si les résultats obtenus sur les mécanismes de dégradation de cette électrode sont pour l'instant incomplets et ne sont pas exposés ici, nous avons représenté Figure IV-20 la mesure impédancemétrique obtenue pour une électrode formulée avec du PAA après 10 cycles, en fin de délithiation. Comme pour les électrodes formulées avec de la CMC, une courbure est visible à BF, à $\sim 0,5 \text{ Hz}$ (encadrée en rouge sur la figure). Sa forme, beaucoup plus arrondie, est néanmoins bien différente de celle observée sur les Figures III-36-A) et IV-3-A). Pour rappel, comme décrit paragraphes III-3-8 et III-3-9, cette courbure, associée à une diffusion gênée du lithium, est directement liée aux caractéristiques de la porosité : forme, taille, nombre et distribution des pores au sein de l'électrode. Ainsi, les différences constatées à BF sur les spectres impédancemétriques obtenus pour des électrodes formulées avec du PAA et de la CMC montrent que le liant a une influence importante sur le comportement de la porosité au cours du cyclage. L'interaction liant / matériau actif et / ou les propriétés mécaniques du liant, qui déterminent au moins, en partie, le mouvement des particules lors du cyclage (frittage électrochimique, agglomération, *etc.*) peuvent expliquer cette relation entre le liant polymérique et la porosité de l'électrode ; comme évoqué paragraphe III-3-10, le comportement de la porosité a certainement un impact fort sur la stabilité de la SEI et donc sur les performances électrochimiques de l'électrode. Cela n'a pas été fait dans le cadre de cette thèse, mais il serait intéressant d'observer la tranche des électrodes formulées avec du PAA et / ou de réaliser des mesures par porosimétrie mercure en cours de cyclage afin de les comparer aux résultats obtenus pour notre système de référence (paragraphes III-3-6 et III-3-7). Finalement, l'électrode de silicium formulée avec du PAA présentant de meilleures performances électrochimiques, nous avons choisi cette formulation pour réaliser notre accumulateur Li-ion contenant une électrode de silicium préliithiée et une électrode de référence en lithium métal.

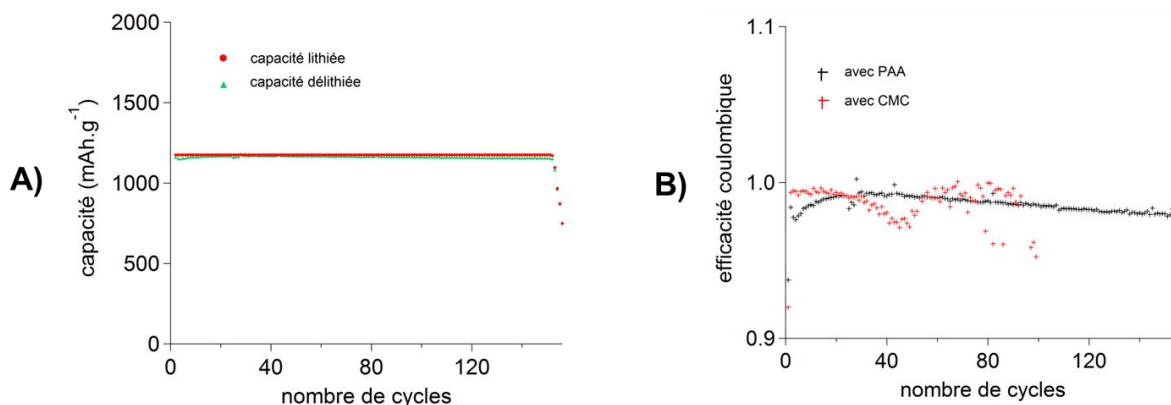


Figure IV-19. A) Capacités lithiées et délithiées vs nombre de cycles. B) Efficacité coulombique vs nombre de cycles ; pour rappel, l'efficacité coulombique obtenue avec la CMC comme liant est également reportée.

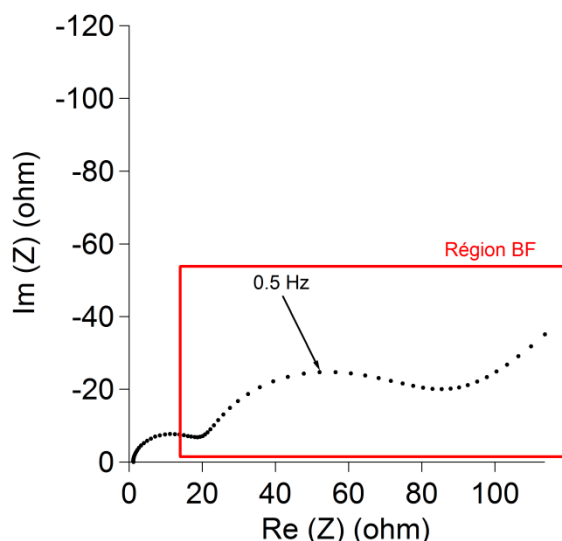


Figure IV-20. Diagramme de Nyquist obtenu pour une électrode de silicium formulée avec du PAA après 10 cycles en fin de délithiation.

IV-3-3-3. Assemblage d'un accumulateur Li-ion en sachet souple comprenant une électrode de silicium pré lithiée et une électrode de référence

L'accumulateur a été assemblé en salle anhydre dans les conditions décrites paragraphe III-2-2-1. Les dimensions des électrodes sont de 17 x 35 mm² pour l'électrode négative et de 15 x 33 mm² pour l'électrode positive. La Figure IV-21 regroupe des photographies ainsi qu'un schéma du montage. Comme évoqué précédemment, l'électrode négative de cet accumulateur est constituée d'une électrode de silicium, formulée avec du PAA, sur laquelle est posée une certaine quantité de lithium métal en vue d'une pré lithiation *in situ*. Afin d'améliorer éventuellement l'homogénéité de la pré lithiation au sein de l'électrode, le lithium métal a été

séparé en deux morceaux comme indiqué sur la photographie de l'accumulateur (Figure IV-21). Comme pour l'accumulateur Li-ion réalisé en pile bouton (paragraphe IV-3-3-1), (i) la quantité de lithium métal a été déterminée afin de prélithier l'électrode de silicium à hauteur de 2000 mAh.g^{-1} , (ii) l'électrode positive est constituée de NMC et (iii) l'équilibrage a été réalisé afin de cycliser le silicium sur 1200 mAh.g^{-1} , de sorte que la composition du matériau actif varie théoriquement au cours du cyclage entre $\text{Li}_{2,1}\text{Si}$ et $\text{Li}_{3,35}\text{Si}$. Une fois l'accumulateur assemblé, le même électrolyte que celui étudié paragraphe IV-1 contenant 10% de FEC a été ajouté lors de l'étape d'activation. Par ailleurs, afin de comparer les performances électrochimiques obtenues, un accumulateur Li-ion identique mais sans lithium déposé sur l'électrode de silicium a également été réalisé.

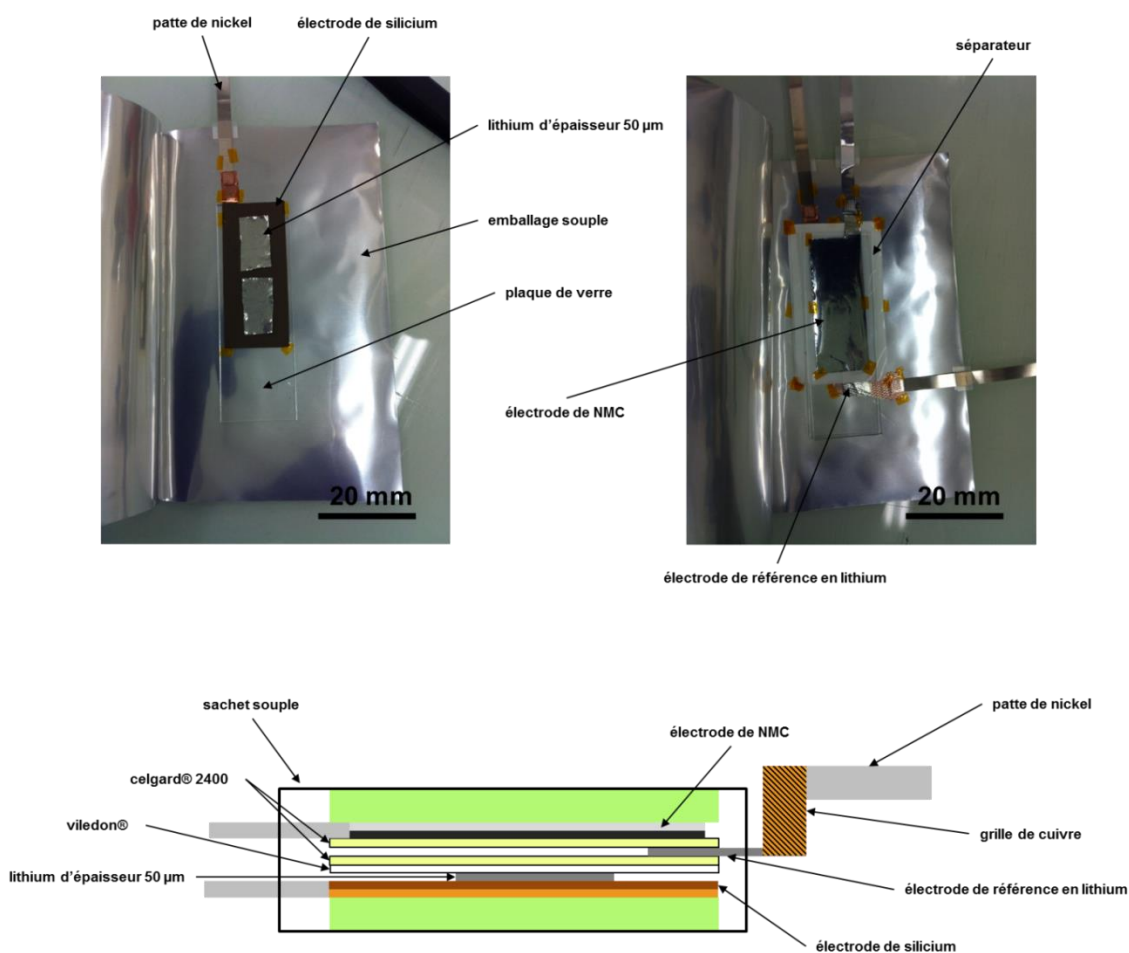


Figure IV-21. Photographies de l'assemblage et schéma du montage d'un accumulateur Li-ion contenant une électrode négative de silicium et de lithium.

IV-3-3-4. Performances électrochimiques

Les deux accumulateurs ont été laissés au repos pendant ~50 h afin de permettre la réaction spontanée de l'électrode de silicium avec le lithium métal (paragraphe IV-3-2). Des cycles de charge / décharge ont ensuite été imposés aux deux accumulateurs. Le régime de cyclage est de C/7 ($C = 11 \text{ mAh}$), cela correspond à un courant de $\sim \pm 1,5 \text{ mA}$. Les bornes en potentiel ont été fixées à 4,2 V / 2,5 V pour les fins de charge / décharge. La Figure IV-22-a) indique les capacités déchargées en fonction du nombre de cycles pour les deux accumulateurs assemblés : (●) avec l'électrode de silicium préliithiée et (▲) avec l'électrode de silicium non préliithiée. Comme en pile bouton, pour l'accumulateur contenant une simple électrode de silicium, une chute rapide de la capacité est observée tandis que, pour l'accumulateur contenant l'électrode de Si-Li, malgré quelques fluctuations, la capacité semble plutôt stable et peut être maintenue au-dessus de 80% de la capacité initiale pendant au moins 150 cycles (le cyclage étant toujours en cours). Ces fluctuations de la capacité au cours du vieillissement sont surprenantes et restent pour l'instant inexplicables ; cependant, comme elles n'ont pas été constatées pour les accumulateurs assemblés en pile bouton (paragraphe IV-3-3-1), les raisons pour expliquer ce phénomène sont plutôt à chercher dans le montage en sachet souple, par exemple, une imprégnation hétérogène des électrodes par l'électrolyte. Les Figures IV-22-b) et IV-22-c) représentent respectivement (i) les courbes potentiel / capacité des électrodes de NMC et de silicium préliithiée pour les cycles 1, 10, 50, 100 et 140 et (ii) l'évolution en fonction du nombre de cycles du potentiel mesuré en fin de décharge pour l'électrode de silicium préliithiée. Ces résultats montrent que, jusqu'au 50^{ème} cycle, (i) il y a un changement concernant les formes des courbes potentiel / capacité et (ii) une augmentation du potentiel mesuré à l'électrode négative en fin de décharge de 0,35 à 0,5 V. Des analyses complémentaires sont nécessaires pour parfaitement comprendre ces évolutions mais nous pensons que le montage de l'accumulateur (Figure IV-21) ne permet pas une préliithiation homogène de l'électrode de silicium. Durant les 50 premiers cycles, il y a probablement une homogénéisation de la composition du matériau actif au sein de l'électrode expliquant ces variations de potentiel. Parmi les analyses possibles, citons la spectroscopie Auger qui permettrait d'étudier la distribution du lithium au sein de l'électrode. Après le 50^{ème} cycle, les courbes de potentiel / capacité évoluent très peu suggérant que la composition du matériau actif est identique d'un cycle à l'autre. En particulier, le potentiel mesuré pour l'électrode de silicium préliithiée en fin de décharge est très stable : le lithium initialement présent dans l'électrode n'est clairement pas qu'une réserve de lithium dont l'unique fonction est de

compenser la perte du lithium irréversiblement consommé dans la formation de la SEI, ce phénomène conduirait à une diminution de la teneur en lithium dans le matériau actif entraînant une augmentation du potentiel de l'électrode négative. En outre, les résultats obtenus en accumulateur Li-ion en sachet souple mais surtout en pile bouton (l'accumulateur ayant pu être cyclé sur plus de 200 cycles sans chute brutale de la capacité) indiquent que la dégradation des performances électrochimiques observée pour le système cyclé dans le domaine β vs lithium métal (paragraphe IV-2-2) est plutôt à relier au montage qu'à une détérioration intrinsèque de l'électrode de silicium.

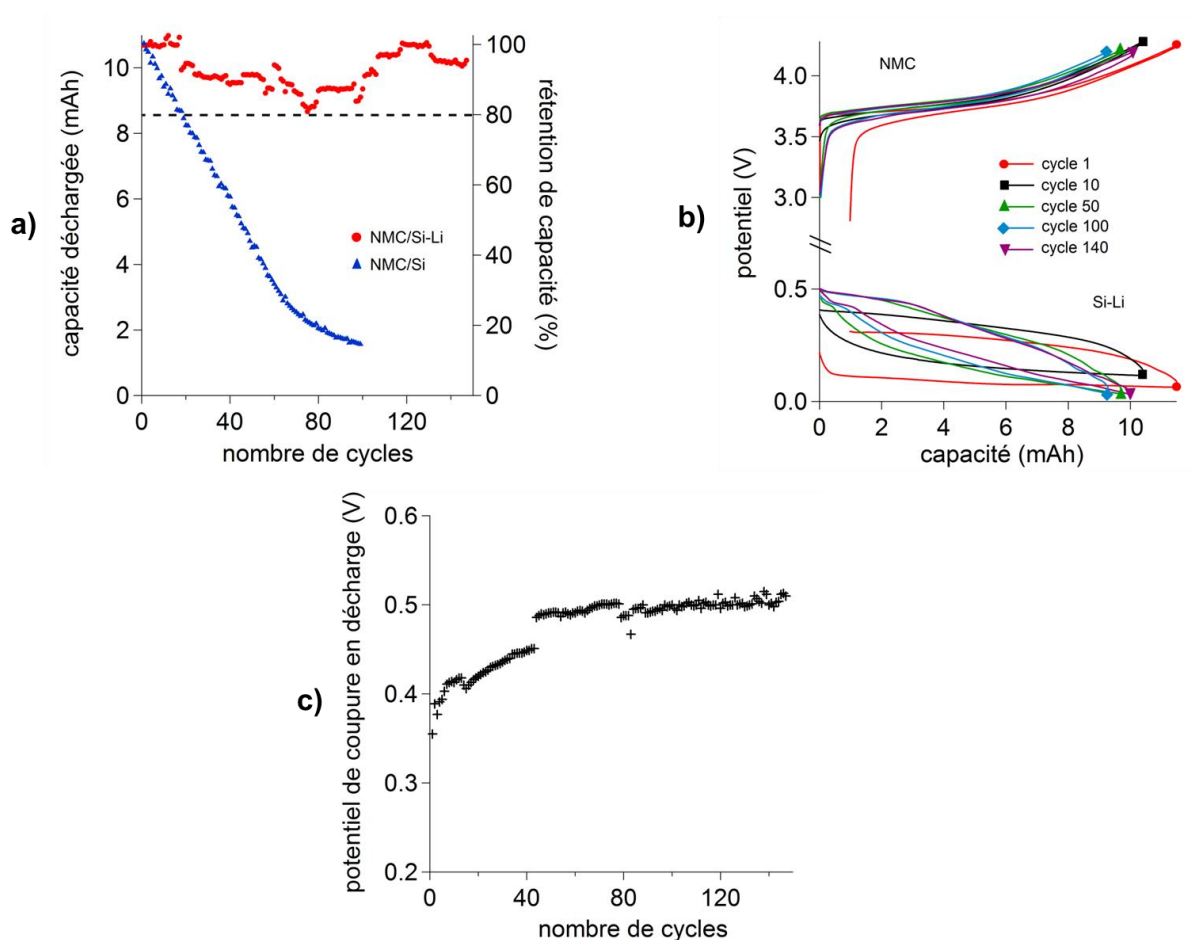


Figure IV-22. a) Capacités déchargées vs nombre de cycles pour deux accumulateurs : (i) avec une électrode de silicium pré lithiée et (ii) avec une électrode de silicium non pré lithiée. b) Courbes potentiel / capacité pour les cycles 1, 10, 50, 100 et 140 pour les électrodes positive et négative. c) Potentiel mesuré en fin de décharge pour l'électrode de silicium pré lithiée vs nombre de cycles.

IV-3-4. Conclusion et perspectives d'études

En résumé, il semble qu'un cyclage de type β , ou tout du moins un cyclage permettant le maintien d'une forte concentration en lithium dans l'électrode de silicium, soit intéressant

dans un accumulateur Li-ion puisqu'une capacité échangée équivalente à 1200 mAh par gramme de silicium peut être maintenue pendant au moins 150 cycles. En prenant en compte la masse de lithium introduite pour la prélithiation, cela correspond à un matériau actif d'électrode négative d'une capacité de 800 mAh.g^{-1} . En outre, nos résultats montrent que le lithium utilisé pour la prélithiation et qui n'est théoriquement pas échangé au cours du cyclage n'est clairement pas qu'une réserve de lithium permettant de compenser la perte des ions lithium et des électrons consommés irréversiblement dans la formation de produits de SEI : après ~50 cycles, les courbes de potentiel pour l'électrode de Si-Li sont stables indiquant que la composition du matériau actif ne varie pas ou peu. Bien sûr, les performances électrochimiques au cours du vieillissement restent encore à évaluer et les mécanismes de dégradation éventuelle à étudier mais la durée de vie de ces électrodes de silicium a déjà pu être améliorée significativement. Par ailleurs, comme évoqué plus haut, ce type de cyclage nécessite une étape de prélithiation du silicium. Plusieurs stratégies sont envisageables mais dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi une prélithiation électrochimique par réaction spontanée du lithium et du silicium. Ce mode de prélithiation passe par la mise en œuvre de lithium métal sur l'électrode. Pour les accumulateurs Li-ion décrits paragraphe IV-3-3, nous avons simplement découpé et pesé des morceaux de Li métal que nous avons placés à la surface de l'électrode au cours de l'assemblage (Figure IV-21) ; il est clair que, en plus du coût du lithium métal (la tonne de Li métal s'est échangée à la bourse de Shanghai en 2012 à ~60000 \$⁴⁰⁸), cette méthode n'est absolument pas envisageable à plus grande échelle et ne permet probablement pas une prélithiation homogène de l'électrode.

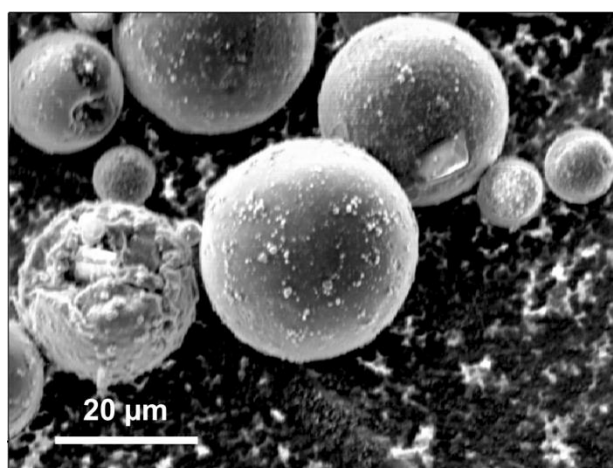


Figure IV-23. Image par MEB de la poudre de lithium SLMP®.

⁴⁰⁸ www.metalprices.com/metal/lithium

D'après Forney *et al*⁴⁰⁹, une poudre de lithium SLMP® (Stabilized Lithium Metal Powder) fabriquée par FMC®⁴¹⁰ peut être utilisée pour la prélithiation d'électrodes de silicium. Des premiers essais ont été réalisés en ce sens dans le cadre de la thèse. La Figure IV-23 est une image par MEB de la poudre déposée sur un adhésif en carbone Scotch® : la poudre est constituée de billes de lithium de diamètre $\sim 20\ \mu\text{m}$. La Figure IV-24 regroupe les cartographies élémentaires AES obtenues après 1 min d'abrasion pour du Li métal ($\sim 53\ \text{eV}$) et du Li oxydé ($\sim 42\ \text{eV}$). Il est à noter que la rotation Zalar n'a pas été utilisée durant cette abrasion. La structure des billes de lithium est ainsi mise en évidence : une couche d'oxydes et / ou de carbonates recouvre un cœur en Li métal ; l'épaisseur de cette couche peut être estimée à $\sim 10\ \text{nm}$. Notons encore une fois au passage la possibilité de distinguer plusieurs environnements chimiques du lithium par spectroscopie Auger. La démarche pour prélithier une électrode de silicium à partir de cette poudre pourrait être la suivante⁴⁰⁹ : (i) disperser la poudre dans du toluène ou un solvant apolaire moins toxique⁴¹⁰, (ii) verser la solution sur l'électrode afin de répartir la poudre de façon homogène et (iii) évaporer le solvant. Néanmoins, un travail conséquent de mise en œuvre de ce concept reste à réaliser.

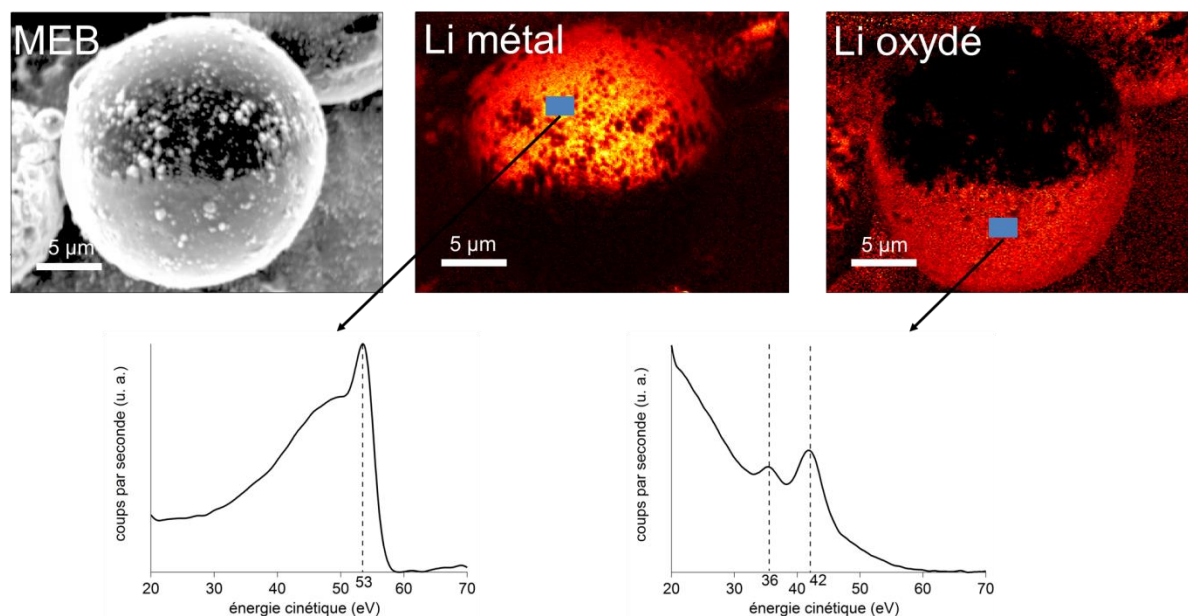


Figure IV-24. Image par MEB et cartographies élémentaires AES pour Li métal (53 eV) et Li oxydé (42 eV) après 1 min d'abrasion. Les spectres Li KLL obtenus dans deux zones de la particule sont également représentés.

⁴⁰⁹ Forney, M. W. ; Ganter, M. J. ; Staub, J. W. ; Ridgley, R. D. ; Landi, B. J. *Nano Lett.* **2013**, 13, 4158-4163

⁴¹⁰ <http://www.fmcilithium.com/energy/Products/SLMPNew.aspx>

IV-4. Conclusion

L'impact de deux paramètres a été évalué dans ce dernier chapitre. La première section a ainsi été consacrée à l'étude d'une électrode de silicium nanométrique cyclée dans un électrolyte contenant du FEC. L'ajout de cet additif entraîne la formation d'une SEI riche en polycarbonates qui s'avère plus stable lors des cycles de charge / décharge de l'électrode. Cette stabilité, mise en évidence à la fois par des analyses XPS et SIE, permet d'améliorer significativement les performances électrochimiques de l'électrode puisqu'une capacité de 1200 mAh.g^{-1} peut être échangée pendant ~ 100 cycles contre moins de 60 pour notre système référence sans FEC (paragraphe III-3). Néanmoins, nos résultats impédancemétriques montrent que l'évolution de la porosité et les mécanismes de dégradation / asphyxie associés pour une électrode cyclée dans un électrolyte contenant du FEC sont effectivement retardés mais finalement très proches de ceux observés pour une électrode cyclée dans un électrolyte sans FEC. La deuxième section du chapitre a été consacrée à l'étude des « domaines de lithiation » du silicium. Nos résultats montrent qu'à capacité échangée identique, un cyclage de l'électrode dans un domaine de type β , *i. e.* un cyclage de sorte que la composition du matériau actif évolue théoriquement entre $\text{Li}_{3,75-x}\text{Si}$ et $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$, permet d'améliorer très significativement les performances électrochimiques de l'électrode. Nous avons attribué cette amélioration, par rapport à un cyclage standard de type α , à de plus faibles variations volumique et surfacique subies par les particules de matériau actif lors du cyclage. En outre, une étude croisée par XPS, AES et SIE a été menée sur une électrode cyclée dans un domaine de type β pour une capacité échangée de 1200 mAh par gramme de silicium. Les résultats électrochimiques montrent un système particulièrement stable entre les cycles ~ 40 et ~ 160 avec des courbes potentiel vs capacité quasiment superposables et une efficacité coulombique ~ 1 . Les analyses impédancemétriques ont d'abord mis en évidence, au cours du cyclage, la disparition du phénomène inductif indiquant une stabilisation de la couche de passivation. La région BF des spectres a par ailleurs permis d'analyser le comportement de la porosité au cours du cyclage : comparée à une électrode cyclée dans le domaine α , les pores sont bien imprégnés par l'électrolyte et ne semblent pas s'assécher et / ou se boucher lors du vieillissement. La dernière section du chapitre est dédiée à l'assemblage et à l'étude d'accumulateurs Li-ion comprenant (i) une électrode négative de silicium préliithiée à hauteur de 2000 mAh.g^{-1} et (ii) une électrode positive de NMC grammée de telle sorte que la capacité réversible échangée lors du cyclage corresponde à 1200 mAh par gramme de silicium. L'étape de préliithiation a été réalisée *in situ* par réaction spontanée entre le lithium et le

silicium dans l'électrolyte dont la cinétique a été évaluée pour notre système à ~ 1 Li par atome de Si en 10 h. Les performances électrochimiques de tels accumulateurs s'avèrent intéressantes puisqu'une capacité déchargée stable peut être maintenue pendant au moins 180 cycles. En outre, nos analyses sur l'évolution du potentiel de l'électrode Si-Li indiquent que le lithium pré lithié ne peut pas être considéré comme un simple réservoir de lithium mais comme améliorant véritablement la stabilité de la SEI à la surface de l'électrode. Ainsi, d'après nos résultats, le domaine de lithiation du matériau actif, à notre connaissance, jamais étudié jusqu'à présent, est un paramètre clé gouvernant les performances électrochimiques des électrodes de silicium. Un cyclage de type β permet une amélioration significative de la cyclabilité aussi bien vs Li métal qu'en accumulateur Li-ion.

Conclusion générale

Les travaux détaillés dans le présent manuscrit de thèse ont porté sur l'étude d'électrodes de silicium pour accumulateur Li-ion. Le silicium, qui présente une capacité spécifique théorique de 3580 mAh.g^{-1} , est un des matériaux les plus prometteurs pour remplacer le graphite en tant que matériau actif d'électrode négative. Néanmoins, lors du cyclage, les processus de (dé)lithiation conduisent à des variations volumiques importantes des particules, à l'origine d'une dégradation rapide des performances électrochimiques des électrodes.

Le premier chapitre de ce manuscrit est une étude bibliographique consacrée en particulier (i) aux mécanismes de (dé)lithiation du silicium et (ii) aux phénomènes de dégradation engendrés par les variations volumiques des particules. Concernant les mécanismes de (dé)lithiation, nous nous sommes intéressés à la fois aux techniques de caractérisation utilisées et aux résultats obtenus. Il y a une dizaine d'années, une amorphisation de la matière active, se produisant au cours de la première lithiation, a été mise en évidence. Ainsi, si des résultats remarquables ont pu être obtenus depuis par DRX et MET, le caractère amorphe des composés Li_xSi qui se forment au cours du cyclage limite l'intérêt des techniques de diffraction pour l'étude de ces alliages et notamment concernant leur quantification. Comme évoqué précédemment, ces mécanismes de (dé)lithiation conduisent à des variations volumiques importantes du matériau actif. Ces changements de volume, qui surviennent à chaque cycle, engendrent de nombreux phénomènes, aussi bien à l'échelle de la particule que de l'électrode, susceptibles de dégrader les performances électrochimiques. Entre autres, une pulvérisation et une agglomération du matériau actif, une décohésion de l'électrode et une instabilité de la couche de passivation (SEI) ont été observées au cours du cyclage. Si des améliorations significatives ont pu être obtenues, en particulier grâce à l'utilisation de nanoparticules de silicium et à l'emploi de CMC en tant que liant polymérique, les performances électrochimiques des électrodes de silicium restent insuffisantes, notamment en termes d'efficacité coulombique, pour un usage en accumulateur Li-ion. Afin de mettre en œuvre des stratégies efficaces d'amélioration du comportement électrochimique et en particulier concernant la cyclabilité de ces électrodes, une vision claire des mécanismes de (dé)lithiation et de dégradation est nécessaire.

Fort de ce constat, ces travaux de thèse se sont d'abord orientés vers l'analyse des mécanismes de (dé)lithiation du silicium. Pour cette étude, nous avons proposé, dans le chapitre II, l'utilisation d'une technique de caractérisation de surface : la spectroscopie des

Conclusion générale

électrons Auger (AES). Cette technique d'analyse, qui a déjà fait ses preuves pour la quantification d'alliages en microélectronique, dispose d'une excellente résolution spatiale pouvant atteindre ~ 10 nm. A notre connaissance, l'AES n'a pourtant été que très peu utilisée dans le domaine des accumulateurs Li-ion et jamais pour l'étude d'électrodes de silicium ou de composés de type Li_kSi . La première étape de l'étude a donc consisté en la synthèse et la caractérisation par AES d'alliages cristallins de référence Li_kSi de composition connue. Ainsi :

- les énergies cinétiques des électrons Auger associées aux transitions Li KLL et Si LVV dans un environnement d'alliage Li_kSi ont été déterminées ;
- les vitesses d'abrasion des éléments Li et Si ont été évaluées. D'après les profils de concentrations obtenus sur les composés de référence supposés homogènes, ces vitesses sont très voisines ce qui facilite la quantification d'alliages Li_xSi inconnus ;
- les Facteurs de Sensibilité Relatifs à ces Alliages de Référence (ARRSFs) ont été calculés pour Li_7Si_3 , $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$.

Grâce à ces résultats, la spectroscopie Auger a pu ensuite être appliquée à l'étude des mécanismes de (dé)lithiation d'électrodes de silicium micrométrique et nanométrique. La résolution spatiale de l'AES permet d'analyser individuellement les particules de matériau actif dans leur environnement d'électrode. Concernant le silicium micrométrique, la première lithiation, spécifique, s'effectue selon un processus biphasé $\text{cr-Si} / \alpha\text{-Li}_{3,1}\text{Si}$, ces deux phases cohabitant à l'intérieur de chaque particule de matériau actif. Les processus de (dé)lithiation suivants sont complètement différents et sont plutôt du type solution solide avec des alliages Li-Si homogènes observés au sein des particules. Ces mécanismes sont à l'origine de fortes contraintes et entraînent l'apparition de fractures dans les particules, responsables d'une pulvérisation du silicium et d'une déconnexion du matériau actif du réseau électronique, même lorsque la capacité lithiée est limitée à 1200 mAh.g^{-1} . Ces résultats sont en très bon accord avec les études publiées dans la littérature et fournissent en plus des données quantitatives sur les alliages amorphes Li_xSi qui se forment lors du cyclage. Pour le silicium nanométrique, s'il semble difficile, en utilisant l'AES, de distinguer différentes phases à l'échelle d'une particule, il est en revanche possible de déterminer des compositions locales Li-Si et d'étudier la distribution du lithium au sein de l'électrode.

Dans le troisième chapitre du manuscrit, nous avons étudié une électrode de silicium nanométrique cyclée en limitant la capacité à 1200 mAh.g^{-1} . En utilisant plusieurs techniques

de caractérisation : AES, SIE, MEB, FIB, XPS et porosimétrie mercure, le vieillissement de cette électrode a été analysé. La combinaison de toutes ces techniques a permis d'étudier de nombreux aspects du cyclage : tenue du matériau actif, évolution de la SEI, comportement de la porosité de l'électrode, *etc.* Un modèle de dégradation a ainsi pu être proposé : les variations volumiques subies par le matériau actif engendrent une modification importante de la structure interne de l'électrode et entraînent rapidement l'apparition d'une porosité micrométrique. Au cours du cyclage, les produits de SEI qui se forment continuellement à la surface des particules de matériau actif s'accumulent à l'intérieur de ces pores entraînant une baisse de la porosité. Après plusieurs dizaines de cycles (~60), la percolation ionique n'est plus maintenue au sein de l'électrode entraînant une chute rapide de la capacité. Cette étude sur les mécanismes de dégradation a d'abord confirmé que le paramètre majeur qui gouverne la durée de vie des électrodes de silicium nanométrique est la stabilité de la SEI à la surface des particules de matériau actif. En outre, nos spectres impédancemétriques ont mis en évidence, à bas potentiel, la présence d'une boucle inductive que nous avons attribuée à la formation parasite de produits de SEI lors de la mesure, phénomène caractéristique d'une instabilité de la couche de passivation ; il est à noter que la présence de cette boucle inductive n'avait jamais été rapportée dans la littérature pour des électrodes de silicium et démontre l'intérêt de la spectroscopie d'impédance pour caractériser la SEI et notamment sa stabilité. Nos analyses par FIB et porosimétrie mercure ont également permis de mettre en évidence la dynamique de la porosité de l'électrode au cours du vieillissement, phénomène peu étudié jusqu'à présent. Il est certain que l'évolution des caractéristiques de la porosité (taille, nombre, forme et distribution des pores dans l'électrode) lors du cyclage a un impact important sur le comportement de la SEI et donc sur les performances électrochimiques de l'électrode⁴¹¹. Ce comportement de la porosité, gouverné par de nombreux paramètres comme la morphologie du matériau actif, le revêtement des particules ou le liant polymérique utilisé pour la formulation, mériterait davantage d'attention lors de l'étude de l'influence des paramètres sus mentionnés sur les performances électrochimiques des électrodes. Nous relevons une fois de plus l'intérêt de la spectroscopie d'impédance qui nous a permis d'analyser et de modéliser l'évolution de la porosité des électrodes au cours du cyclage.

Afin de stabiliser cette couche de passivation, deux paramètres ont été étudiés dans le dernier chapitre : (i) la constitution de l'électrolyte qui détermine la composition et donc, au moins partiellement, le comportement de la SEI lors du cyclage et (ii) le « domaine de lithiation » du

⁴¹¹ Liu, Y. ; Guo, X. ; Li, J. ; Ly, Q. ; Ma, T. ; Zhu, W. ; Qiu, X. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14075-14079

silicium, associé à la composition du matériau actif au cours des cycles de charge / décharge. Pour l'électrolyte, c'est l'influence de l'ajout de FEC qui a été analysé ; cet additif est déjà reconnu dans la littérature comme améliorant significativement la cyclabilité des électrodes de silicium mais son mécanisme d'action est encore mal compris. Nos résultats montrent que l'ajout de FEC entraîne la formation d'une SEI riche en polycarbonates qui s'avère plus stable lors du cyclage de l'électrode. Cette stabilité, mise en évidence à la fois par des analyses XPS et SIE, permet d'améliorer significativement les performances électrochimiques de l'électrode puisqu'une capacité de 1200 mAh.g^{-1} peut être échangée pendant ~ 100 cycles contre moins de 60 pour notre système référence sans FEC. Néanmoins, nos résultats impédancemétriques montrent que l'évolution de la porosité et les mécanismes de dégradation / asphyxie associés pour une électrode cyclée dans un électrolyte contenant du FEC sont effectivement retardés mais finalement très proches de ceux observés pour une électrode cyclée dans un électrolyte sans FEC. Comme évoqué plus haut, le deuxième paramètre étudié concerne les « domaines de lithiation du silicium ». Nos résultats indiquent que, pour une quantité de lithium échangée identique, un cyclage de l'électrode dans un domaine de type β , *i. e.* un cyclage de sorte que la composition du matériau actif évolue théoriquement entre $\text{Li}_{3,75-x}\text{Si}$ et $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$, permet d'améliorer très significativement les performances électrochimiques de l'électrode. Nous avons attribué cette amélioration, par rapport à un cyclage standard de type α (la composition du matériau actif variant alors entre Si et Li_xSi), à de plus faibles variations volumique et surfacique subies par les particules de matériau actif lors du cyclage. En outre, une étude croisée par XPS, AES et SIE a été menée sur une électrode cyclée dans un domaine de type β pour une capacité échangée de 1200 mAh par gramme de silicium. Les résultats électrochimiques montrent un système particulièrement stable entre les cycles ~ 40 et ~ 160 cycles avec des courbes potentiel *vs* capacité quasiment superposables et une efficacité coulombique ~ 1 . Les analyses impédancemétriques ont d'abord montré, au cours du cyclage, la disparition du phénomène inductif indiquant une stabilisation de la couche de passivation. La région BF des spectres a par ailleurs permis d'analyser le comportement de la porosité au cours du cyclage : comparée à une électrode cyclée dans le domaine α , les pores sont bien imprégnés par l'électrolyte et ne semblent pas s'assécher et / ou se boucher lors du vieillissement. Enfin, encouragés par ces résultats, nous avons assemblé et étudié des accumulateurs Li-ion comprenant (i) une électrode négative de silicium préliithiée à hauteur de 2000 mAh.g^{-1} et (ii) une électrode positive de NMC grammée de telle sorte que la capacité réversible échangée lors du cyclage corresponde à 1200 mAh par gramme de silicium. L'étape de préliithiation a été réalisée *in situ* par réaction spontanée entre le lithium et le

silicium dans l'électrolyte dont la cinétique a été évaluée pour notre système à ~ 1 Li par atome de Si en 10 h. Les performances électrochimiques de tels accumulateurs s'avèrent très intéressantes puisqu'une capacité déchargée relativement stable peut être maintenue pendant au moins 180 cycles contre moins de 20 cycles pour l'accumulateur contenant une électrode de silicium non pré lithiée. En outre, nos analyses sur l'évolution du potentiel de l'électrode Si-Li indiquent que le lithium introduit lors de l'étape de pré lithiation ne peut pas être considéré comme un simple réservoir de lithium mais comme améliorant véritablement la stabilité de la SEI à la surface de l'électrode. Ainsi, d'après nos travaux, le domaine de lithiation du matériau actif, à notre connaissance, jamais étudié jusqu'à présent, est un paramètre clé gouvernant les performances électrochimiques des électrodes de silicium. Si le comportement des électrodes de silicium pré lithiées pour un vieillissement plus avancé doit être analysé, ces résultats obtenus sur près de 200 cycles en accumulateur Li-ion sont très prometteurs. Il est à noter par ailleurs que le matériau actif utilisé pour cette étude, constitué de nanoparticules de silicium, est particulièrement simple et représente très certainement un paramètre sur lequel nous pouvons jouer pour améliorer encore les performances électrochimiques.

A l'issue de ce travail plusieurs perspectives nous semblent intéressantes :

- appliquer la spectroscopie Auger à d'autres matériaux actifs d'électrodes amorphes ou qui s'amorphisent lors du cyclage. Si l'AES peut être pertinente pour l'étude de matériaux cristallins, il semble qu'elle soit plus « utile » pour les matériaux amorphes, ces derniers pouvant difficilement être analysés par des méthodes basées sur la diffraction. Une étude préalable sur des composés références permet d'évaluer l'effet de l'abrasion sur le matériau et de calculer des ARRSFS qui affinent la quantification ;
- étudier la distribution du lithium par AES au sein de l'électrode pour tenter de corréler la teneur en lithium d'une particule et son environnement d'électrode ; cette démarche et ces analyses seraient utiles au développement de nouvelles architectures d'électrode. Les premières expériences réalisées utilisant le FIB sont encourageantes ;
- affiner la modélisation de la boucle inductive qui semble être un outil pertinent pour évaluer la stabilité de la SEI à la surface des électrodes de silicium ;
- déterminer les paramètres qui gouvernent la dynamique de la porosité de l'électrode au cours du cyclage, cette dynamique ayant probablement un impact important sur la stabilisation de la SEI et donc les performances électrochimiques de l'électrode ;

Conclusion générale

- poursuivre les études sur les « domaines de lithiation » préférentiels : analyser les mécanismes de dégradation associés à un cyclage de type β et poursuivre la réalisation et l'évaluation des performances des accumulateurs Li-ion contenant une électrode négative pré lithiée.

Bibliographie

Accumulateurs Li-ion

Vision globale

- Arico, A. S. ; Bruce, P. ; Scrosati, B. ; Tarascon, J. –M. ; Van Schalkwijk, W. *Nat. Mater.* **2005**, 4, 366-377
- Bruce, P. G. ; Scrosati, B. ; Tarascon, J. –M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2930-2946
- Goodenough, J. B. ; Park, K. –S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1167-1176
- Goodenough, J. B. *Energy Environ. Sci.* **2013**, DOI: 10.1039/c3ee42613k
- Lazzari, M. ; Scrosati, B. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 773-774
- Murphy, D. W. ; DiSalvo, F. J. ; Carides, J. N. ; Waszczak, J. V. *Mat. Res. Bull.* **1978**, 13, 1395-1402
- Tarascon, J. –M. ; Armand, M. *Nature* **2001**, 414, 359-367
- Yoshino, A. ; Sanekika, K. ; Nakajima, T. Brevet Japonais 1989293 **1985**

Matériaux actifs d'électrode / Electrolytes

- Aldon, L. ; Kubiak, P. ; Womes, M. ; Jumas, J. C. ; Olivier-Fourcade, J. ; Tirado, J. L. ; Corredor, J. I. ; Perez Vicente, C. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 5721-5725
- Dedryvère, R. ; Laruelle, S. ; Grugeon, S. ; Poizot, P. ; Gonbeau, D. ; Tarascon, J. –M. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1056-1061
- Dou, S. *J. Solid-State Electrochem.* **2013**, 17, 911-926
- Ellis, B. ; Lee, K. T. ; Nazar, L. F. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 691-714
- Flandrois, S. ; Simon, B. *Carbon* **1999**, 37, 165-180
- Franger, S. ; Le Cras, F. ; Bourbon, C. ; Rouault, H. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 5, A231-A233
- Guerard, D. ; Herold, A. *Carbon* **1975**, 13, 337-345
- Hu, M. ; Pang, X. ; Zhou, Z. *J. Power Sources* **2013**, 237, 229-242
- Huang, J. Y. ; Zhong, L. ; Wang, C. M. ; Sullivan, J. P. ; Xu, W. ; Zhang, L. Q. ; Mao, S. X. ; Hudak, N. S. ; Liu, X. H. ; Subramanian, A. ; Fan, H. Y. ; Qi, L. ; Kushima, A. Li, J. *Science* **2010**, 330, 1515-1520
- Marom, R. ; Amalraj, S. F. ; Leifer, N. ; Jacob, D. ; Aurbach, D. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 9938-9954
- Martin, L. ; Martinez, H. ; Poinot, D. ; Pecquenard, B. ; Le Cras, F. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 4421-4430
- Mohri, M. ; Yanagisawa, N. ; Tajima, Y. ; Tanaka, H. ; Mitate, T. ; Nakajima, S. ; Yoshida, M. ; Yoshimoto, Y. ; Suzuki, T. ; Wada, H. *J. Power Sources* **1989**, 26, 545-551
- Ole Valoen, L. ; Reimers, J., données obtenues de E-one Moli Energy (Canada)
- Poizot, P. ; Laruelle, S. ; Grugeon, S. ; Dupont, L. ; Tarascon, J. –M. *Nature* **2000**, 407, 496-499
- Schmidt, M. ; Heider, U. ; Kuehner, A. ; Oesten, R. ; Jungnitz, M. ; Ignatev, N. ; Sartori, P. *J. Power Sources* **2001**, 97-98, 557
- Wang, P. C. ; Ding, H. P. ; Bark, T. ; Chen, C. H. *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 6650-6655
- Wang, W. ; Datta, M. K. ; Kumta, P. N. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3229
- Wu, H. B. ; Chen, J. S. ; Hng, H. H. ; Lou, X. W. *Nanoscale* **2012**, 4, 2526-2542
- Xu, K. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4403-4418
- Yazami, R. ; Touzan, P. *J. Power Sources* **1983**, 9, 365-371
- Yazami, R. ; Touzan, P. *Solid State Ionics* **1983**, 9, 489-494
- Zaghib, K. ; Guerfi, A. ; Hovington, P. ; Vijh, A. ; Trudeau, M. ; Mauger, A. ; Goodenough, J. B. ; Julien, C. M. *J. Power Sources* **2013**, 232, 357-369

Bibliographie

- Zhou, G. ; Wang, D. –W. ; Li, F. ; Zhang, L. ; Li, N. ; Wu, Z. –S. ; Wen, L. ; Lu, G. Q. ; Cheng, H. –M. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 5306-5313
- www.timcal.com

SEI

- Andersson, A. M. ; Edström, K. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, A1100-A1109
- *Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase*, Balbuena, P. B. ; Wang, Y. Eds, Imperial College Press: London, U.K., **2004**
- Bryngelsson, H. ; Stjern Dahl, M. ; Gustafsson, T. ; Edström, K. *J. Power Sources* **2007**, 174, 970-975
- Dey, A. N. *The Electrochemical Society Meeting* **1970**, Atlantic City, New Jersey, Paper N°62
- Funabiki, A. ; Inaba, M. ; Abe, T. ; Ogumi, Z. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 2443-2448
- Kanamura, K. ; Takezawa, H. ; Shiraishi, S. ; Takehara, Z. –i. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1900-1906
- Leroy, S. ; Blanchard, F. ; Dedryvère, R. ; Martinez, H. ; Carré, B. ; Lemordant, D. ; Gonbeau, D. *Surf. Interface Anal.* **2005**, 37, 773-781
- Peled, E. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126, 2047-2051
- Peled, E. in *Lithium Batteries*, Gabano, J. P. Academic Press, New York **1983**
- Peled, E. ; Golodnitsky, D. ; Ardel, G. ; Menachem, C. ; Bar-Tow, D. ; Eshkenazy, V. *Mat. Res. Soc. Symp.* **1995**, 393, 209
- Peled, E. ; Golodnitsky, D. ; Ardel, G. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, L208-L210
- Verma, P. ; Maire, P. ; Novák, P. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 6332-6341
- Younesi, R. ; Hahlin, M. ; Edström, K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 1333-1341
- Zhang, T. ; Gozdz, A. S. ; Amatucci, G. G. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 4014-4018

Silicium

Revues

- Ji, L. ; Lin, Z. ; Alcoutlabi, M. ; Zhang, X. *Energy Environ. Science* **2011**, 4, 2682-2699
- Kasavajjula, U. ; Wang, C. ; Appleby, A. J. *J. Power Sources* **2007**, 163, 1003-1039
- Larcher, D. ; Beattie, S. ; Morcrette, M. ; Edström, K. ; Jumas, J. –C. ; Tarascon, J. –M. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3759-3772
- Liu, X. H. ; Huang, J. Y. *Energy Environ. Science* **2011**, 4, 3844-3860
- Liu, X. H. ; Liu, Y. ; Kushima, A. ; Zhang, S. ; Zhu, T. ; Li, J. ; Huang, J. Y. *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 722-741
- McDowell, M. T. ; Lee, S. W. ; Wang, C. ; Cui, Y. *Nano Energy* **2012**, 1, 401-410
- Peng, K. –Q. ; Wang, X. ; Li, L. ; Hu, Y. ; Lee, S. –T. *Nano Today* **2013**, 8, 75-97
- Szczech, J. R. ; Jin, S. *Energy Environ. Science* **2011**, 4, 56-72
- Wu, H. ; Cui, Y. *Nano Today* **2012**, 7, 414-429
- Zhang, W. –J. *J. Power Sources* **2011**, 196, 13-24

Mécanismes de (dé)lithiation

- Beaulieu, L. Y. ; Hatchard, T. D. ; Bonakdarpour, A. ; Fleischauer, M. D. ; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, A1457-A1464
- Bond, W. L. ; Kaiser, W. *J. Phys. Chem. Solids* **1960**, 16, 44
- Chan, M. K. Y. ; Wolverton, C. ; Greeley, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 14362-14374
- Chevrier, V. L. ; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, A392-A398
- Chon, M. J. ; Sethuraman, V. A. ; McCormick, A. ; Srinivasan, V. ; Guduru, P. R. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 107, 045503/1

- Danet, J. ; Brousse, T. ; Rasim, K. ; Guyomard, D. ; Moreau, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 220-226
- Dey, A. N. *J. Electrochem. Soc.* **1971**, *118*, 1547-1549
- Gao, B. ; Sinha, S. ; Fleming, L. ; Zhou, O. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 816-819
- Gauthier, M. ; Danet, J. ; Lestriez, B. ; Roué, L. ; Guyomard, D. ; Moreau, P. *J. Power Sources* **2013**, *227*, 237-242
- Goldman, J. L. ; Long, B. R. ; Gewirth, A. A. ; Nuzzo, R. G. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2412-2422
- Hashimoto, Y. ; Machida, N. ; Shigematsu, T. *Solid State Ionics* **2004**, *175*, 177-180
- Hatchard, T. D. ; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A838-A842
- Huggins, R. A. *J. Power Sources* **1999**, *81*, 13-19
- Kang, Y. -M. ; Go, J. -Y. ; Lee, S. -M. ; Choi, W. -U. *Electrochem. Comm.* **2007**, *9*, 1276-1281
- Kepler, K. D. ; Vaughey, J. T. ; Thackeray, M. M. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*, 307-309
- Key, B. ; Bhattacharyya, R. ; Morcrette, M. ; Seznec, V. ; Tarascon, J. -M. ; Grey, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9239-9249
- Key, B. ; Morcrette, M. ; Tarascon, J. -M. ; Grey, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 503-512
- Kushima, A. ; Huang, J. Y. ; Li, J. *ACS Nano* **2012**, *6*, 9425-9432
- Lai, S. -C. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 1196-1197
- Lee, S. W. ; McDowell, M. T. ; Choi, J. W. ; Cui, Y. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3034-3039
- Li, J. ; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A156-A161
- Limthongkul, P. ; Jang, Y. -I ; Dudney, N. ; Chiang, Y. -M. *Acta Mater.* **2003**, *51*, 1103-1113
- Liu, X. H. ; Wang, J. W. ; Huang, S. ; Fan, F. ; Huang, X. ; Liu, Y. ; Krylyuk, S. ; Yoo, J. ; Dayeh, S. A. ; Davydov, A. V. ; Mao, S. X. ; Picraux, S. T. ; Zhang, S. ; Li, J. ; Zhu, T. ; Huang, J. Y. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 749-756
- Liu, X. H. ; Zhang, L. Q. ; Zhong, L. ; Liu, Y. ; Zheng, H. ; Wang, J. W. ; Cho, J. -H. ; Dayeh, S. A. ; Picraux, S. T. ; Sullivan, J. P. ; Mao, S. X. ; Ye, Z. Z. ; Huang, J. Y. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2251-2258
- Liu, X. H. ; Zheng, H. ; Zhong, L. ; Huang, S. ; Karki, K. ; Zhang, L. Q. ; Liu, Y. ; Kushima, A. ; Liang, W. T. ; Wang, J. W. ; Cho, J. -H. ; Epstein, E. ; Dayeh, S. A. ; Picraux, S. T. ; Zhu, T. ; Li, J. ; Sullivan, P. ; Cumings, J. ; Wang, C. ; Mao, S. X. ; Ye, Z. Z. ; Zhang, S. ; Huang, J. Y. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3312-3318
- Liu, X. H. ; Zhong, L. ; Huang, S. ; Mao, S. X. ; Zhu, T. ; Huang, J. Y. *ACS Nano* **2012**, *6*, 1522-1531
- Mao, O. ; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 414-422
- Misra, S. ; Liu, N. ; Nelson, J. ; Hong, S. S. ; Cui, Y. ; Toney, M. F. *ACS Nano* **2012**, *6*, 5465-5473
- McDowell, M. T. ; Lee, S. W. ; Harris, J. T. ; Korgel, B. A. ; Wang, C. ; Nix, W. D. ; Cui, Y. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 758-764
- Nesper, R. ; Von Schnering, H. G. *J. Solid State Chem.* **1987**, *70*, 48-57
- Nesper, R. ; Von Schnering, H. G. ; Tebbe, K. F. ; Curda, J. *Z. Metallkd.* **1980**, *71*, 357
- Obrovac, M. N. ; Christensen, L. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A93-A96
- Okamoto, H. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1990**, *11*, 306-312
- Sharma, R. A. ; Seefurth, R. N. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 1763-1768
- Ullidemolins, M. ; Le Cras, F. ; Pecquenard, B. ; Phan, V. P. ; Martin, L. ; Martinez, H. J. *Power Sources* **2012**, *206*, 245-252
- Van der Marel, C. ; Vinke, G. J. B. ; Van der Lugt, W. *Solid State Comm.* **1985**, *54*, 917-919
- Von Schnering, H. G. ; Nesper, R. ; Curda, J. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3579-3589
- Von Schnering, H. G. ; Nesper, R. ; Curda, J. ; Tebbe, K. F. *Angew. Chem. Int.* **1980**, *19*, 1033
- Wang, J. ; King, P. ; Huggins, R. A. *Solid State Ionics* **1986**, *20*, 185-189
- Wang, J. ; Raistrick, I. D. ; Huggins, R. A. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 457-460
- Wen, C. J. ; Huggins, R. A. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 1181-1187
- Weppner, W. ; Huggins, R. A. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1569-1578
- Weppner, W. ; Huggins, R. A. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 7-14

- Weydanz, W. J. ; Wohlfart-Mehrens, M. ; Huggins, R. A. *J. Power Sources* **1999**, *81*, 237

Mécanismes de dégradation / Amélioration des performances électrochimiques

Matériau actif

- Alias, M. ; Crosnier, O. ; Sandu, I. ; Jestin, G. ; Papadimopoulos, A. ; Le Cras, F. ; Schleich, D. M. ; Brousse, T. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 900-904
- Bourderau, S. ; Brousse, T. ; Schleich, D. M. *J. Power Sources* **1999**, *81-82*, 233-236
- Chan, C. K. ; Patel, R. N. ; O'Connell, M. J. ; Korgel, B. A. ; Cui, Y. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1443-1450
- Chan, C. K. ; Penh, H. ; Liu, G. ; McIlwrath, K. ; Zhang, X. F. ; Huggins, R. A. ; Cui, Y. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *3*, 31-35
- Chen, X. ; Li, X. ; Ding, F. ; Xu, W. ; Xiao, J. ; Cao, Y. ; Meduri, P. ; Liu, J. ; Graff, G. L. ; Zhang, J. -G. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4124-4130
- Chen, Y. ; Qian, J. ; Cao, Y. ; Yang, H. ; Ai, X. *ACS Applied Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 3753-3758
- Cui, L. -F. ; Ruffo, R. ; Chan, C. K. ; Peng, H. ; Cui, Y. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 491-495
- Datta, M. K. ; Kumta, P. N. *J. Power Sources* **2007**, *165*, 368-378
- Evanoff, K. ; Benson, J. ; Schauer, M. ; Kovalenko, I. ; Lashmore, D. ; Jud Ready, W. ; Yushin, G. *ACS Nano* **2012**, *11*, 9837-9845
- Ge, M. ; Rong, J. ; Fang, X. ; Zhou, C. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2318-2323
- Gu, M. ; Li, Y. ; Li, X. ; Hu, S. ; Zhang, X. ; Xu, W. ; Thevuthasan, S. ; Baer, D. R. ; Zhang, J. -G. ; Liu, J. ; Wang, C. *ACS Nano* **2012**, *6*, 8439-8447
- Hatchard, T. D. ; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A838-A842
- Hertzberg, B. ; Alexeev, A. ; Yushin, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8548-8549
- Hwang, T. H. ; Lee, Y. M. ; Kong, B. -S. ; Seo, J. -S. ; Choi, J. W. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 802-807
- Kang, K. ; Lee, H. -S. ; Han, D. -W. ; Kim, G. -S. ; Lee, D. ; Lee, G. ; Kang, Y. -M. ; Jo, M. -H. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 053110-053113
- Lai, J. ; Guo, H. ; Wang, Z. ; Li, X. ; Zhang, X. ; Wu, F. ; Yue, P. *J. Alloys Compd.* **2012**, *530*, 30-35
- Li, T. ; Cao, Y. L. ; Ai, X. P. ; Yang, H. X. *J. Power Sources* **2008**, *184*, 473-476
- Li, H. ; Huang, X. ; Chen, L. ; Wu, Z. ; Liang, Y. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*, 547-549
- Li, H. ; Shi, L. ; Lu, W. ; Huang, X. ; Chen, L. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A915-A922
- Li, H. ; Shi, L. ; Wang, Q. ; Chen, L. ; Huang, X. *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 247-258
- Liu, Y. ; Hanai, K. ; Horikawa, K. ; Imanishi, N. ; Hirano, A. ; Takeda, Y. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *89*, 80-84
- Liu, N. ; Wu, H. ; McDowell, M. T. ; Yao, Y. ; Wang, C. ; Cui, Y. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3315-3321
- Magasinski, A. ; Dixon, P. ; Hertzberg, B. ; Kvit, A. ; Ayala, J. ; Yushin, G. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 353-358
- Maranchi, J. P. ; Hepp, A. F. ; Evans, A. G. ; Nuhfer, N. T. ; Kumta, P. N. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1246-A1253
- Maranchi, J. P. ; Hepp, A. F. ; Kumta, P. N. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A198-A201
- Ohara, S. ; Suzuki, J. ; Sekine, K. ; Takamura, T. *J. Power Sources* **2004**, *136*, 303-306
- Paireau, C., *Thèse*, Université d'Orléans **2012**
- Phan, V. P. *Thèse*, Université de Bordeaux **2009**
- Rousselot, S. ; Gauthier, M. ; Mazouzi, D. ; Lestriez, B. ; Guyomard, D. ; Roué, L. *J. Power Sources* **2012**, *202*, 262-268
- Saint, J. ; Morcrette, M. ; Larcher, D. ; Laffont, L. ; Beattie, S. ; Pérès, J. -P. ; Talaga, D. ; Couzi, M. ; Tarascon, J. -M. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1765-1774

- Saito, M. ; Yamada, T. ; Yodoya, C. ; Kamei, A. ; Hirota, M. ; Takenata, T. ; Tasaka, A. ; Inaba, M. *Solid State Ionics* **2012**, 225, 506-509
- Schulz, D. L. ; Hoey, J. ; Smith, J. ; Elangovan, A. ; Wu, X. ; Akhatov, I. ; Payne, S. ; Moore, J. ; Boudjouk, P. ; Pederson, L. ; Xiao, J. ; Zhang, J. G. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, 13, A143-A145
- Song, T. ; Xia, J. ; Lee, J. -H. ; Lee, D. H. ; Kwon, M. S. ; Choi, J. -M. ; Wu, J. ; Doo, S. K. ; Chang, H. ; Park, W. I. ; Zhang, D. S. ; Kim, H. ; Huang, Y. ; Hwang, K. -C. ; Rogers, J. A. ; Paik, U. *Nano Lett.* **2010**, 10, 1710-1716
- Wu, H. ; Chan, G. ; Choi, J. W. ; Ryu, I. ; Yao, Y. ; McDowell, M. T. ; Lee, S. W. ; Jackson, A. ; Yang, Y. ; Hu, L. ; Cui, Y. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, 7, 310-315
- Wu, H. ; Zheng, G. ; Liu, N. ; Carney, T. J. ; Yang, Y. ; Cui, Y. *Nano Lett.* **2012**, 12, 904-909
- Xu, W. L. ; Flake, J. C. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, A41-A45
- Xu, W. L. ; Vegunta, S. S. S. ; Flake, J. C. *J. Power Sources* **2011**, 196, 8583-8589
- Yan, J. M. ; Huang, H. Z. ; Zhang, J. ; Yang, Y. *J. Power Sources* **2008**, 175, 547-552
- Yang, Z. ; Guo, J. ; Xu, S. ; Yingchao, Y. ; Abruna, H. D. ; Archer, L. A. *Electrochem. Comm.* **2013**, 28, 40-43

Electrode : formulation / porosité

- Beattie, S. D. ; Larcher, D. ; Morcrette, M. ; Simon, B. ; Tarascon, J. -M. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, A158-A163
- Bridel, J. -S. ; Azaïs, T. ; Morcrette, M. ; Tarascon, J. -M. ; Larcher, D. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 1229-1241
- Bridel, J. -S. ; Azaïs, T. ; Morcrette, M. ; Tarascon, J. -M. ; Larcher, D. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, A750-A759
- Choi, N. -S. ; Yew, K. -H. ; Choi, W. -U. ; Kim, S. S. *J. Power Sources* **2008**, 177, 590-594
- Han, Z. -H. ; Yabuuchi, N. ; Shimomura, K. ; Murase, M. ; Yui, H. ; Komaba, S. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 9014-9020
- Hochgatterer, N. S. ; Schweiger, M. R. ; Koller, S. ; Raimann, P. R. ; Wöhrle, T. ; Wurm, C. ; Winter, M. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, 11, A76-A80
- Komaba, S. ; Yabuuchi, N. ; Ozeki, T. ; Han, Z. J. ; Shimomura, K. ; Yui, H. ; Katayama, Y. ; Miura, T. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 1380-1389
- Kovalenko, I. ; Zdyrko, B. ; Magasinski, A. ; Hertzberg, B. ; Milicev, Z. ; Burtovyy, R. ; Luzinov, I. ; Yushin, G. *Science* **2011**, 334, 75-79
- Lestriez, B. ; Bahri, S. ; Sandu, I. ; Roué, L. ; Guyomard, D. *Electrochem. Comm.* **2007**, 9, 2801-2805
- Lestriez, B. ; Desaeve, S. ; Danet, J. ; Moreau, P. ; Plée, D. ; Guyomard, D. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, 12, A76-A80
- Li, J. ; Lewis, R. B. ; Dahn, J. R. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, 10, A17-A20
- Liu, Y. ; Qiu, X. ; Guo, X. *J. Mater. Chem. A* **2013**, DOI: 10.1039/C3TA12982A
- Magasinski, A. ; Zdyrko, B. ; Kovalenko, I. ; Herzberg, B. ; Burtovyy, R. ; Huebner, C. F. ; Fuller, T. F. ; Luzinov, I. ; Yushin, G. *ACS Applied Mater. Interfaces* **2010**, 2, 3004-3010
- Mazouzi, D. ; Delpuech, N. ; Oumellal, Y. ; Gauthier, M. ; Cerbelaud, M. ; Gaubicher, J. ; Dupré, N. ; Moreau, P. ; Guyomard, D. ; Roué, L. ; Lestriez, B. *J. Power Sources* **2012**, 220, 180-184
- Mazouzi, D. ; Lestriez, B. ; Roué, L. ; Guyomard, D. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, 12, A215-A218
- Munao, D. ; van Erven, J. W. M. ; Valvo, M. ; Garcia-Tamayo, E. ; Kelder, E. M. *J. Power Sources* **2011**, 196, 6695-6702
- Oumellal, Y. ; Delpuech, N. ; Mazouzi, D. ; Dupré, N. ; Gaubicher, J. ; Moreau, P. ; Soudan, P. ; Lestriez, B. ; Guyomard, D. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 6201-6208
- Reyter, D. ; Rousselot, S. ; Mazouzi, D. ; Gauthier, M. ; Moreau, P. ; Lestriez, B. ; Guyomard, D. ; Roué, L. *J. Power Sources* **2013**, 239, 308-314

Surface du matériau actif / SEI / Electrolyte

- Arreaga-Salas, D. E. ; Sra, A. K. ; Roodenko, K. ; Chabal, Y. J. ; Hinkle, C. L. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 13403-13412
- Chan, C. K. ; Ruffo, R. ; Hong, S. S. ; Cui, Y. *J. Power Sources* **2009**, *189*, 1132-1140
- Chen, L. ; Wang, K. ; Xie, X. ; Xie, J. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 538-543
- Chockla, A. M. ; Bogart, T. D. ; Hessel, C. M. ; Klavetter, K. C. ; Mullins, C. B. ; Korgel, B. A. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 18079-18086
- Choi, N. -S. ; Yew, K. H. ; Lee, K. Y. ; Sung, M. ; Kim, H. ; Kim, S. -S. *J. Power Sources* **2006**, *161*, 1254-1259
- Dalavi, S. ; Guduru, P. ; Lucht, B. L. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A642-A646
- Etacheri, V. ; Haik, O. ; Goffer, Y. ; Roberts, G. A. ; Stefan, I. C. ; Fasching, R. ; Aurbach, D. *Langmuir* **2012**, *28*, 965-976
- Guo, B. ; Shu, J. ; Wang, Z. ; Yang, H. ; Shi, L. ; Liu, Y. ; Chen, L. *Electrochem. Comm.* **2008**, *10*, 1876-1878
- Han, G. -B. ; Ryou, M. -H. ; Cho, K. Y. ; Lee, Y. M. ; Park, J.-K. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3709-3714
- Lee, Y. M. ; Lee, J. Y. ; Shim, H. -T. ; Lee, J. -K. ; Park, J. -K. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A515-A519
- Li, Y. ; Xu, G. ; Yao, Y. ; Xue, L. ; Zhang, S. ; Lu, Y. ; Toprakci, O. ; Zhang, X. *J. Solid State Electrochem.* **2013**, *17*, 1393-1399
- Lin, Y. -M. ; Klavetter, K. C. ; Abel, P. R. ; Davy, N. C. ; Snider, J. L. ; Heller, A. ; Mullins, C. B. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7268-7270
- McDowell, M. T. ; Lee, S. W. ; Ryu, I. ; Wu, H. ; Nix, W. D. ; Choi, J. W. ; Cui, Y. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4018-4025
- Nakai, H. ; Kubota, T. ; Kita, A. ; Kawashima, A. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A798-A801
- Nie, M. ; Abraham, D. P. ; Chen, Y. ; Bose, A. ; Lucht, B. L. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 13403-13412
- Pereira-Nabais, C. ; Swiatowska, J. ; Chagnes, A. ; Ozanam, F. ; Gohier, A. ; Tran-Van, P. ; Cojocar, C. -S. ; Cassir, M. ; Marcus, P. *Appl. Surf. Science* **2013**, *266*, 5-16
- Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Allouche, J. ; Lindgren, F. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1107-1115
- Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 394-404
- Philippe, B. ; Dedryvère, R. ; Gorgoi, M. ; Rensmo, H. ; Gonbeau, D. ; Edström, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9829-9842
- Schroder, K. W. ; Celio, H. ; Webb, L. J. ; Stevenson, K. J. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19737-19747
- Sim, S. ; Oh, P. ; Park, S. ; Cho, J. *Adv. Mater.* **2013**, DOI : 10.1002/adma.201301454
- Sun, Q. ; Zhang, B. ; Fu, Z. -W. *Appl. Surf. Science* **2008**, *254*, 3774-3779
- Tanaka, S. ; Taniguchi, M. ; Tanigawa, H. *J. Nucl. Mater.* **2000**, *283-287*, 1405-1408
- Xun, S. ; Song, X. ; Wang, L. ; Grass, M. E. ; Liu, Z. ; Battaglia, V. S. ; Liu, G. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A1260-A1266

Prélithiation

- Forney, M. W. ; Ganter, M. J. ; Staub, J. W. ; Ridgley, R. D. ; Landi, B. J. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4158-4163
- Liu, N. ; Hu, L. ; McDowell, M. T. ; Jackson, A. ; Cui, Y. *ACS Nano* **2011**, *5*, 6487-6493
- www.metalprices.com/metal/lithium
- <http://www.fmclithium.com/energy/Products/SLMPNew.aspx>

Techniques de caractérisation

Spectroscopie Auger

- Bensch, W. ; Helmer, O. ; Muhler, M. ; Ebert, H. ; Knecht, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 3326-3330
- Bishop, H. E. *Surf. Interface Anal.* **1990**, 16, 118-128
- *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Briggs, D. ; Grant, J. T. IM Publications **2004**
- Hofmann, S. ; Zalar, A. *Surf. Interface Anal.* **1994**, 21, 304-309
- Hüger, E. ; Dörrer, L. ; Rahn, J. ; Panzner, T. ; Stahn, J. ; Lilienkamp, G. ; Schmidt, H. *Nano Lett.* **2013**, 13, 1237-1244
- Kim, K.; J. *J. Surf. Anal.* **2011**, 17, 177-185
- Kim, Y.-J.; Lee, H.; Sohn, H.-J. *Electrochem. Comm.* **2009**, 11, 2125-2128
- Kim, K. J. ; Moon, D. W. ; Park, C. J. ; Simons, D. ; Gillen, G. ; Jin, H. ; Kang, H. J. *Surf. Interface Anal.* **2007**, 39, 665-673
- Kim, K.; J. ; Unger, W. E. S. ; Kim, J. W. ; Moon, D. W. ; Gross, T. ; Hodoroaba, V. -D. ; Schmidt, D. ; Wirth, T. ; Jordaa, W. ; van Stade, M. ; Prins, S. ; Zhang, L. ; Fujimoto, T. ; Song, X. P. ; Wang, H. *Surf. Interface Anal.* **2012**, 44, 192-199
- Lascovich, J. C. ; Giorgi, R. ; Scaglione, S. *Appl. Surf. Sci.* **1991**, 47, 17-21
- *Spectroscopie Auger – Principes et performances en sonde fixe*, Le Gressus, C. ; Cazaux, J. Techniques de l'Ingénieur **2007**
- Morigaki, K. I.; Ohta, A. *J. Power Sources* **1998**, 76, 159-166
- *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* Physical Electronics **1995**
- Rey, S. ; Le Normand, F. *Thin Solid Films* **2011**, 519, 4426-4428
- Seah, M. P. *Thin Solid Films* **1981**, 81, 279-287
- Tanuma, S. ; Powell, C. J. ; Penn, D. R. *Surf. Interface Anal.* **2004**, 36, 1-14
- Wu, M.; Wen, Z.; Liu, Y.; Wang, X.; Huang, L. *J. Power Sources* **2011**, 196, 8091-8097
- Yoshitake, M. ; Yoshihara, K. *Surf. Interface Anal.* **1991**, 17, 711-718
- Yoshitake, M. ; Yoshihara, K. *Surf. Interface Anal.* **1992**, 18, 509-513
- Zalar, A. *Thin Solid Films* **1985**, 124, 223-230
- Zhu, Y. ; Cao, L. *Appl. Surf. Science* **1998**, 133, 213-220

Spectroscopie d'impédance électrochimique

- Aurbach, D. ; Markovsky, B. ; Salitra, G. ; Markevich, E. ; Talyossef, Y. ; Koltypin, M. ; Nazar, L. ; Ellis, B. ; Kovacheva, D. *J. Power Sources* **2007**, 165, 491-499
- Bisquert, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 4185-4192
- Bisquert, J. ; Garcia-Belmonte, G. ; Fabregat-Santiago, F. ; Compte, A. *Electrochem. Comm.* **1999**, 1, 429-435
- Bisquert, J. ; Randriamahazaka, H. ; Garcia-Belmonte, G. *Electrochim. Acta* **2005**, 51, 627-640
- De Levie, R. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Wiley Interscience Ed: New York, **1967**
- *Cinétique Electrochimique*, Diard, J. P. ; Le Gorrec, B. ; Montella, C. Hermann Ed. **1997**
- *Méthodes électrochimiques-Mesures d'impédance*, Gabrielli, C. Techniques de l'ingénieur **1994**
- Gabrielli, C. ; Keddam, M. ; Minouflet-Laurent, F. ; Ogle, K. ; Perrot, H. *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 1483-1490
- Hasbach, A. ; Retter, U. ; Siegler, K. ; Kautek, W. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 561, 29-35
- Hong, J. ; Wang, C. ; Kasavajjula, U. *J. Power Sources* **2006**, 162, 1289-1296
- Keddam, M. ; Mattos, O. R. ; Takenouti, H. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, 128, 257-266
- Keddam, M. ; Rakotomavo, C. ; Takenouti, H. *J. Appl. Electrochem.* **1984**, 14, 437-448

Bibliographie

- *Impedance Spectroscopy*, MacDonald, J. R. Wiley Interscience **1987**
- La Mantia, F. ; Vetter, J. ; Novak, P. *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 4109-4121
- Lauvstad, G.O. ; Tunold, R. ; Sunde, S. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 149, E497-E505
- Lauvstad, G.O. ; Tunold, R. ; Sunde, S. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 149, E506-E514
- Lefebvre, M. ; Martin, R. ; Pickup, P. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, 2, 259-261
- Qu, D. *J. Power Sources* **2001**, 102, 270-276
- Radvanyi, E. ; Van Havenberg, K. ; Bridel, J. -S. ; Porcher, W. ; Jouanneau Si Larbi, S. ; Franger, S., *article en préparation*
- Ruffo, R. ; Hong, S. S. ; Chan, C. K. ; Huggins, R. A. ; Cui, Y. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 11390-11398
- Song, J. Y. ; Lee, H. H. ; Wang, Y. Y. ; Wan, C. C. *J. Power Sources* **2002**, 111, 255-267
- Takasu, R. ; Sekine, K. ; Takamura, T. *J. Power Sources* **1999**, 81-82, 224-228
- Troltzsch, U. ; Kanoun, O. *Electrochim. Acta* **2012**, 75, 347-356
- Young, K. F. ; Frederikse, H. P. R. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1973**, 2, 313-409
- Zhang, S. S. ; Xu, K. ; Jow, T. R. *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 1057-1061
- Zhuang, Q. ; Xu, J. ; Fan, X. ; Wei, X. ; Dong, Q. ; Jiang, Y. ; Huang, L. ; Sun, S. *Sci China Ser B-Chem* **2007**, 50, 776-783
- www.bio-logic.info

Porosimétrie mercure

- Carmier, D. ; Vix-Guterl, C. ; Lahaye, J. *Carbon* **2001**, 39, 2181-2186
- Lagergren, C. ; Lundblad, A. ; Bergman, B. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 2959-2966
- Leon y Leon, C. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, 76-77, 341-372
- Lundblad, A. ; Schwartz, S. ; Bergman, B. *J. Power Sources* **2000**, 90, 224-230
- Maheshwari, P. H. ; Nithya, C. ; Jain, S. ; Mathur, R. B. *Electrochim. Acta* **2013**, 92, 55-63
- Qi, X. ; Blizanac, B. ; DuPasquier, A. ; Oljaca, M. ; Li, J. ; Winter, M. *Carbon* **2013**, 64, 334-340

Annexes

A1-Mise en équation et modélisation du phénomène inductif

Pour modéliser le phénomène inductif, nous avons considéré les réactions suivantes : (i) une réaction d'électroinsertion, qui correspond au transfert de charge et (ii) un mécanisme d'adsorption en deux étapes de type Volmer-Heyrovsky :

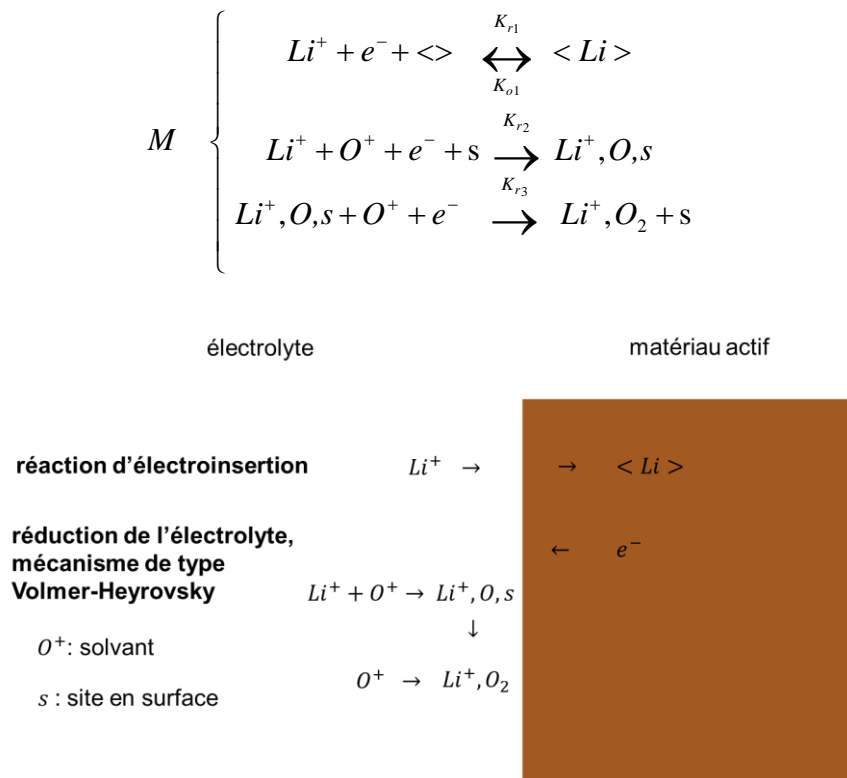


Figure A1-1. Mécanisme réactionnel proposé pour expliquer la boucle inductive.

➤ Régime dynamique

Le comportement du système est décrit par les équations :

$$i(t) = i_f(t) + C_{dc} \frac{dE(t)}{dt}$$

$$i_f(t) = i_{f1}(t) + i_{f2}(t) + i_{f3}(t) = -F(v_1(t) + v_2(t) + v_3(t))$$

La vitesse de la réaction d'électroinsertion est donnée par :

$$v_l(t) = K_{r_l}(t) Li^+(0, t) \langle \rangle (0, t) - K_{o_l}(t) \langle Li \rangle (0, t)$$

où $\langle \rangle$ indique un site libre pour l'insertion et $\langle Li \rangle$ l'espèce insérée dans le matériau hôte

Avec :

$$K_{o1}(t) = k_{o1} \exp[\alpha_{o1} fE(t)]$$

$$K_{r1}(t) = k_{r1} \exp[-\alpha_{r1} fE(t)]$$

où $f = F / RT$ et $\alpha_{o1} + \alpha_{r1} = 1$

On suppose que la concentration interfaciale en cations reste voisine de celle au sein de la solution :

$$Li^+(0, t) \approx Li^{+*}$$

La concentration de l'espèce insérée dans le matériau hôte est solution de l'équation de diffusion (Loi de Fick) :

$$\frac{\partial \langle Li \rangle(x, t)}{\partial t} = D_{Li} \frac{\partial^2 \langle Li \rangle(x, t)}{\partial x^2}$$

Avec les conditions aux limites :

- à l'interface externe ($x = 0$), où se déroule la réaction de transfert de charge, $\forall t \geq 0$:

$$J_{\langle Li \rangle}(0, t) = -D_{Li} \frac{\partial \langle Li \rangle(0, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = v_{\langle Li \rangle}(t) = v_1(t) = -i_{f1}(t) / F$$

- à l'interface interne ($x = L$), en supposant que le substrat est imperméable à l'espèce insérée, $\forall t \geq 0$:

$$J_{\langle Li \rangle}(L, t) = 0$$

Pour le mécanisme type Volmer-Heyrovsky, la vitesse des réactions est donnée par :

$$v_2(t) = K_{r2}(t) Li^+(0, t) O^+(0, t) \Gamma(1 - \theta(t))$$

$$v_3(t) = K_{r3} O^+(0, t) \Gamma \theta(t)$$

où θ représente le taux de recouvrement de la surface par l'espèce adsorbée Li^+ , O , s et $1 - \theta$ la proportion de surface libre, Γ est le nombre total de sites libres ou occupés par unité de surface. Avec :

$$K_{r2}(t) = k_{r2} \exp[-\alpha_{r2} fE(t)]$$

$$K_{r3}(t) = k_{r3} \exp[-\alpha_{r3} fE(t)]$$

On suppose que la concentration interfaciale de O^+ reste voisine de celle au sein de la solution :

$$O^+(0,t) \approx O^{+*}$$

L'équation d'évolution du taux de recouvrement en sites occupés s'écrit :

$$\Gamma \frac{d\theta(t)}{dt} = v_2(t) - v_3(t)$$

➤ Régime stationnaire

En régime stationnaire l'équation de diffusion de l'espèce insérée dans le matériau hôte devient :

$$\frac{\partial \langle Li \rangle(x,t)}{\partial t} = 0 = D_{Li} \frac{\partial^2 \langle Li \rangle(x,t)}{\partial x^2}$$

L'hypothèse d'une paroi imperméable conduit à : $\forall x, \langle Li \rangle(x) = c$. L'équation de continuité s'écrit :

$$J_{\langle Li \rangle}(0) = -D_{Li} \left. \frac{\partial \langle Li \rangle(0)}{\partial x} \right|_{x=0} = v_{\langle Li \rangle} = v_1 = 0$$

d'où : $i_{f1} = 0$

On note c_{\max} la concentration maximale de sites d'insertion. La concentration à l'interface de sites d'insertion non occupés est égale à $\langle \rangle(0) = c_{\max} - c$. L'équation de la vitesse ($v_1 = 0$) permet de déduire la valeur de c :

$$\boxed{c = \langle Li \rangle = \frac{K_{r1} Li^{+*} c_{\max}}{K_{o1} + K_{r1} Li^{+*}}}$$

En régime stationnaire $\Gamma \frac{d\theta}{dt} = v_2 - v_3 = 0$. D'où :

$$\theta = \frac{K_{r2}Li^{+*}}{K_{r3} + K_{r2}Li^{+*}}$$

On a donc :
$$i_f = -2F\Gamma \frac{K_{r2}Li^{+*}}{K_{r3} + K_{r2}Li^{+*}}$$

➤ Impédance

○ *Structure de l'impédance faradique*

$$i_f(t) = -F \left[K_{r1}(t)Li^{+*} (_{\max} - (0,t)) - K_{o1}(t) (0,t) + K(t)O^{+*} \right. \\ \left. + K_{r2}(t)\Gamma Li^{+*}O^{+*}(1-\theta(t)) + K_{r3}(t)\Gamma O^{+*}\theta(t) \right]$$

$$\Delta i_f(t) = \partial_E i_f \Delta E(t) + \partial_{} i_f \Delta (t) + \partial_\theta i_f \Delta \theta(t)$$

$$\partial_E i_f = Ff \left[\alpha_{r1}K_{r1}Li^{+*} (_{\max} -) + \alpha_{o1}K_{o1} \right. \\ \left. + \alpha_{r2}K_{r2}Li^{+*}O^{+*}\Gamma(1-\theta) + \alpha_{r3}K_{r3}O^{+*}\Gamma\theta \right]$$

$$\partial_E i_f = FfLi^{+*} \left[\frac{K_{o1}K_{r1}c_{\max}}{K_{o1} + K_{r1}Li^{+*}} + \Gamma O^{+*}(\alpha_{r2} + \alpha_{r3}) \frac{K_{r2}K_{r3}}{K_{r3} + K_{r2}Li^{+*}} \right]$$

$$\partial_{} i_f = F \left[K_{r1}Li^{+*} + K_{o1} \right]$$

$$\partial_\theta i_f = F\Gamma O^{+*} \left[K_{r2}Li^{+*} - K_{r3} \right]$$

Après transformation dans le plan de Laplace, on obtient l'expression :

$$\Delta i_f(p) = \partial_E i_f \Delta E(p) + \partial_{} i_f \Delta (p) + \partial_\theta i_f \Delta \theta(p),$$

qui montre que l'impédance faradique est la somme de la résistance de transfert R_{TC} , de l'impédance de concentration de l'espèce insérée $Z_{}$ et de l'impédance de concentration de l'espèce adsorbée Z_θ :

$$Z_f(p) = \Delta E(p) / \Delta i_f(p) = R_{TC} + Z_{}(p) + Z_\theta(p)$$

Avec :

$$R_{TC} = 1/\partial_E i_f = \frac{(K_{o1} + K_{r1} Li^{+*})(K_{r3} + K_{r2} Li^{+*})}{FfLi^{+*} [K_{o1} K_{r1} c_{\max} (K_{r3} + K_{r2} Li^{+*}) + \Gamma O^{+*} K_{r2} K_{r3} (\alpha_{r2} + \alpha_{r3})(K_{o1} + K_{r1} Li^{+*})]}$$

$$Z_{}(p) = -(\partial_{} i_f / \partial_E i_f) [\Delta < Li > (0, p) / \Delta i_f(p)]$$

$$Z_{}(p) = -R_{TC} F [K_{r1} Li^{+*} + K_{o1}] [\Delta < Li > (0, p) / \Delta i_f(p)]$$

$$Z_{\theta}(p) = -(\partial_{\theta} i_f / \partial_E i_f) [\Delta \theta(p) / \Delta i_f(p)]$$

$$Z_{\theta}(p) = -R_{TC} F \Gamma O^{+*} [K_{r2} Li^{+*} - K_{r3}] [\Delta \theta(p) / \Delta i_f(p)]$$

○ Linéarisation des équations cinétiques

$$\Gamma p \Delta \theta(p) = \Delta v_2(p) - \Delta v_3(p)$$

$$\Gamma p \Delta \theta(p) = -\Gamma O^{+*} f \frac{(\alpha_{r3} - \alpha_{r2}) K_{r2} K_{r3} Li^{+*}}{K_{r3} + K_{r2} Li^{+*}} \Delta E(p) - \Gamma O^{+*} (K_{r3} + K_{r2} Li^{+*}) \Delta \theta(p)$$

$$(p + O^{+*} (K_{r3} + K_{r2} Li^{+*})) \Delta \theta(p) = -O^{+*} f \frac{(\alpha_{r3} - \alpha_{r2}) K_{r2} K_{r3} Li^{+*}}{K_{r3} + K_{r2} Li^{+*}} \Delta E(p)$$

$$\Delta \theta(p) = -\frac{f}{K_{r3} + K_{r2} Li^{+*}} \frac{(\alpha_{r3} - \alpha_{r2}) K_{r2} K_{r3} Li^{+*} O^{+*}}{p + O^{+*} (K_{r3} + K_{r2} Li^{+*})} \Delta E(p) = -A_{\theta} \Delta E(p)$$

$$\Delta < Li > (0, p) = M_{}(p) J_{}(p) = M_{}(p) \Delta v_1(p)$$

$$\frac{\Delta < Li > (0, p)}{M_{}(p)} = -f \frac{K_{o1} K_{r1} Li^{+*} c_{\max}}{K_{o1} + K_{r1} Li^{+*}} \Delta E(p) - (K_{o1} + K_{r1} Li^{+*}) \Delta < Li > (0, p)$$

$$\left(\frac{1}{M_{}(p)} + (K_{o1} + K_{r1} Li^{+*}) \right) \Delta < Li > (0, p) = -f \frac{K_{o1} K_{r1} Li^{+*} c_{\max}}{K_{o1} + K_{r1} Li^{+*}} \Delta E(p)$$

$$\Delta < Li > (0, p) = -f \frac{K_{o1} K_{r1} Li^{+*} c_{\max}}{K_{o1} + K_{r1} Li^{+*}} \frac{M_{}(p)}{1 + (K_{o1} + K_{r1} Li^{+*}) M_{}(p)} \Delta E(p) = -A_{} \Delta E(p)$$

avec :

$$M_{}(p) = \frac{1}{m_{}} \frac{\coth \sqrt{\eta p}}{\sqrt{\eta p}}, \quad m_{} = \frac{D_{}}{l} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{l^2}{D_{}}$$

$$\Delta i_f(p) = \partial_E i_f \Delta E(p) + \partial_{} i_f \Delta (p) + \partial_\theta i_f \Delta \theta(p)$$

$$\boxed{\Delta i_f(p) = (\partial_E i_f - \partial_{} i_f A_{} - \partial_\theta i_f A_\theta) \Delta E(p)}$$

○ Résolution dans le plan de Laplace des équations linéarisées

$$Z_\theta(p) = -R_{TC} F \Gamma O^{+*} [K_{r2} Li^{+*} - K_{r3} \mathbb{I} \Delta \theta(p) / \Delta i_f(p)]$$

$$Z_\theta(p) = -R_{TC} F \Gamma O^{+*} [K_{r2} Li^{+*} - K_{r3}] \frac{-A_\theta \Delta E(p)}{(\partial_E i_f - \partial_{} i_f A_{} - \partial_\theta i_f A_\theta) \Delta E(p)}$$

$$\boxed{Z_\theta(p) = R_{TC} F \Gamma O^{+*} \frac{(K_{r2} Li^{+*} - K_{r3}) A_\theta}{(1/R_{TC} - \partial_{} i_f A_{} - \partial_\theta i_f A_\theta)}}$$

$$Z_{}(p) = -R_{TC} F [K_{r1} Li^{+*} + K_{o1} \mathbb{I} \Delta (0, p) / \Delta i_f(p)]$$

$$Z_{}(p) = -R_{TC} F [K_{r1} Li^{+*} + K_{o1}] \frac{-A_{} \Delta E(p)}{(\partial_E i_f - \partial_{} i_f A_{} - \partial_\theta i_f A_\theta) \Delta E(p)}$$

$$\boxed{Z_{}(p) = R_{TC} F \frac{(K_{r1} Li^{+*} + K_{o1}) A_{}}{1/R_{TC} - \partial_{} i_f A_{} - \partial_\theta i_f A_\theta}}$$

○ Expression de l'impédance de l'électrode

$$Z_f(p) = R_t + Z_{}(p) + Z_\theta(p)$$

$$Z(p) = Z_f(p) / (1 + p C_{dc} Z_f(p))$$

○ Circuit électrique équivalent

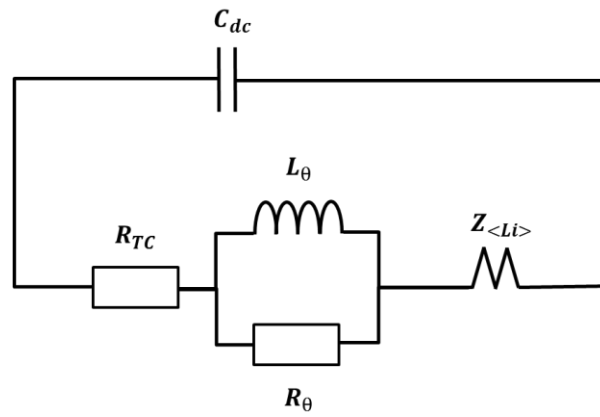


Figure A1-2. Circuit électrique équivalent associé à l'impédance lié aux équations représentées Figure A4-1.

A noter que pour la modélisation réalisée dans le corps du manuscrit, paragraphe III-2-4-5, nous avons restreint le domaine de fréquence à $f > 1 \text{ Hz}$: nous n'avons pas considéré l'impédance liée à la diffusion du lithium dans le matériau actif. Par ailleurs « θ » a été remplacé par « formation SEI ».

A2-Lignes de transmission modifiées pour la modélisation d'électrodes poreuses à base de Si nanométrique

➤ Description de la nature poreuse d'une électrode

Le comportement « électrique » d'une électrode poreuse peut être modélisé par une ligne de transmission^{412,413} :

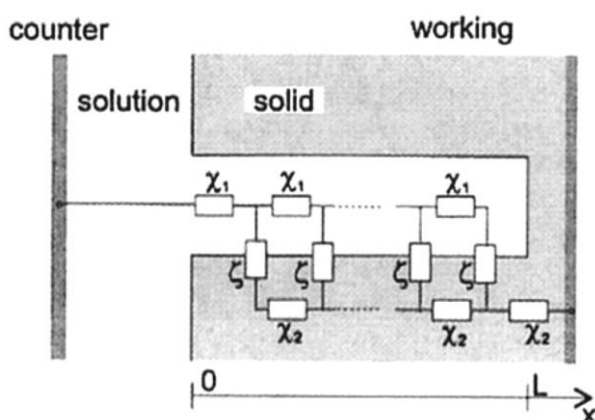


Figure A2-1. Schéma d'une ligne de transmission représentant la nature poreuse d'une électrode.

Ce modèle contient deux canaux de transport parallèles (index 1 = électrolyte dans le pore, index 2 = matériau actif, ici silicium) et un élément transverse qui correspond aux réactions interfaciales entre l'électrolyte dans le pore et la paroi de ce dernier.

➤ Modèle de pore de De Levi

Si l'impédance de l'électrolyte (χ_1) et du matériau actif (χ_2) rendent uniquement compte de la différence de conductivité des deux phases, elles peuvent être vues comme de simples résistances (R_1 et R_2 , respectivement) et le circuit équivaut à une petite section de pore, dx , devient donc :

⁴¹² *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, De Levie, R. vol. 6, Wiley Interscience Ed. New York, **1967**

⁴¹³ Bisquert, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 4185

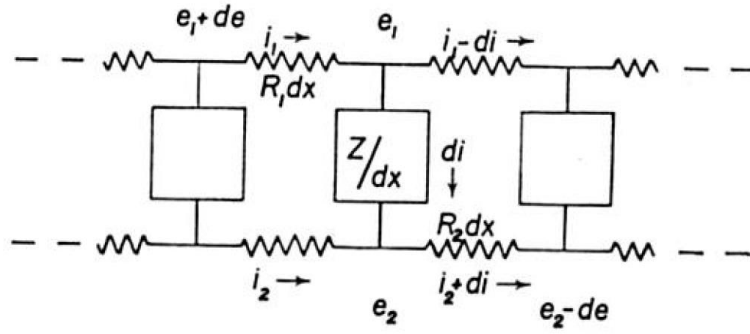


Figure A2-2. Schéma d'une ligne de transmission représentant la nature poreuse d'une électrode – modèle proposé par De Levie.

Nous avons alors les relations suivantes :

$$de_1 = -i_1 R_1 dx \quad (\text{A2-1})$$

$$de_2 = -i_2 R_2 dx \quad (\text{A2-2})$$

$$e_1 - e_2 = -Z \frac{di_1}{dx} = Z \frac{di_2}{dx} \quad (\text{A2-3})$$

$$i_1 + i_2 = i_0 \quad (\text{A2-4})$$

où e est le potentiel, i le courant, x la distance le long de l'axe principal du pore, $R(x)$ la résistance par unité de longueur du pore et $Z(x)$ l'impédance interfaciale par unité de longueur du pore.

Ceci conduit aux équations suivantes :

$$\frac{d^2(e_1 - e_2)}{dx^2} - \frac{d \ln R_1}{dx} \frac{de_1}{dx} + \frac{d \ln R_2}{dx} \frac{de_2}{dx} - \frac{R_1 + R_2}{Z} (e_1 - e_2) = 0 \quad (\text{A2-5})$$

$$\frac{d^2 i_1}{dx^2} + \frac{d \ln Z}{dx} \frac{di_1}{dx} - \frac{R_1 + R_2}{Z} i_1 + \frac{R_2}{Z} i_0 = 0 \quad (\text{A2-6})$$

$$\frac{d^2 i_2}{dx^2} + \frac{d \ln Z}{dx} \frac{di_2}{dx} - \frac{R_1 + R_2}{Z} i_2 + \frac{R_1}{Z} i_0 = 0 \quad (\text{A2-7})$$

➤ Modèle de pore de De Levi modifié

Afin de simplifier la résolution mathématique, plusieurs hypothèses peuvent être suggérées. Evidemment, toutes ces hypothèses doivent être sous-tendues par des données expérimentales concordantes. Ainsi, dans notre cas, puisque la matière active de l'électrode négative est constituée de silicium, matériau bon conducteur, nous pouvons supposer que $R_2 \ll R_1$.

Dans les pores, il y a donc, *a priori* :

- échange de lithium (transfert de charge)
- accumulation de SEI induisant une diffusion anormale

Cela conduit donc à l'augmentation de la résistance d'électrolyte associée, $R_l = R_s$, et à la polarisation de la surface active (paroi) du pore, Z . Pour l'étude des phénomènes de diffusion anormale au sein des électrodes poreuses, il est clair que le transport de matière dans les milieux désorganisés dépend à la fois de la structure et de la composition des phases impliquées, des conditions aux limites et des réactions (électro)chimiques qui s'y déroulent.

En première approche, tous les pores sont considérés, ici, comme identiques en forme et en taille (à noter qu'un facteur de forme peut être introduit, comme suggéré par Keiser *et al*⁴¹⁴ et une distribution de taille de pores également comme dans les travaux de Song et al⁴¹⁵).

Les hypothèses précédentes conduisent finalement aux simplifications des équations (A2-5), (A2-6) et (A2-7) :

$$\frac{d^2 e}{dx^2} - \frac{d \ln R_s}{dx} \frac{de}{dx} - \frac{R_s}{Z} e = 0 \quad (\text{A2-8})$$

$$\frac{d^2 i}{dx^2} + \frac{d \ln Z}{dx} \frac{di}{dx} - \frac{R_s}{Z} i = 0 \quad (\text{A2-9})$$

où e est le potentiel, i le courant, x la distance le long de l'axe principal du pore, $R_s(x)$ la résistance de l'électrolyte confiné par unité de longueur du pore et $Z(x)$ l'impédance interfaciale par unité de longueur du pore.

- *Modèle limite 1 : R_s et Z sont indépendants de la distance dans le pore x*

⁴¹⁴ Keiser, H. ; Beccu, K. D. ; Gutjahr, M. A. *Electrochim. Acta* **1976**, 21, 539

⁴¹⁵ Song, H. -K. ; Jung, Y. -H. ; Lee, K. -H. ; Dao, L. -H. *Electrochim. Acta* **1999**, 44, 3513

En combinant (A2-8) et (A2-9) et en considérant que R_s et Z ne varient pas avec x , *i. e.* la concentration en lithium est supposée constante tout le long de l'axe du pore :

$$\frac{d^2 e}{dx^2} - \frac{R_s}{Z} e = 0 \quad (\text{A2-10})$$

$$\frac{d^2 i}{dx^2} - \frac{R_s}{Z} i = 0 \quad (\text{A2-11})$$

Pour un pore de longueur L et pour un potentiel E_0 , les solutions des équations (A2-10) et (A2-11) sont :

$$\begin{aligned} x = 0 \quad E &= E_0 \\ x = L \quad \frac{de}{dx} &= 0 \\ E &= E_0 \frac{\cosh\left[\sqrt{\frac{R_s}{Z}}(x-L)\right]}{\cosh\left(\sqrt{\frac{R_s}{Z}}L\right)} \end{aligned} \quad (\text{A2-12})$$

Le courant total I_0 entrant dans le pore à $x = 0$ et défini par l'équation (A2-1) devient :

$$I_0 = -\frac{1}{R_s} \left(\frac{de}{dx} \right)_{x=0} = \frac{E_0}{R_s} \sqrt{\frac{R_s}{Z}} \tanh\left(\sqrt{\frac{R_s}{Z}}L\right) \quad (\text{A2-13})$$

L'application, à l'entrée du pore, d'une perturbation sinusoïdale en tension, $e = e_0 \sin(\omega t)$, avec une pulsation ω et une faible amplitude e_0 (de sorte que les équations cinétiques soient toujours linéarisables), l'impédance d'un pore, Z_0 , par analogie avec les traitements précédents des équations (A2-12) et (A2-13), est donc définie par :

$$Z_0 = \frac{e_0}{i_0} = \sqrt{R_s Z} \coth\left(\sqrt{\frac{R_s}{Z}}L\right) \quad (\text{A2-14})$$

A ce stade, deux comportements peuvent être envisagés :

- 1) Le pore est « électrochimiquement actif »

Dans ce cas, l'impédance d'interface dans le pore, Z , correspond au schéma électrique suivant :

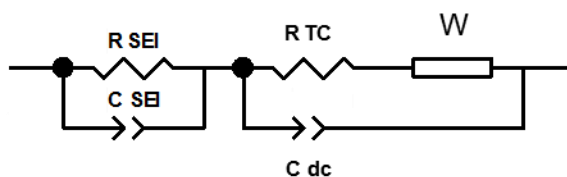


Figure A2-3. Circuit équivalent correspondant à l'impédance, Z , d'un pore électrochimiquement actif.

Le transfert de charge, la double couche, la résistance et la capacité du film de SEI ainsi que la diffusion du lithium sont uniformément distribués dans le pore, de sorte que la ligne de transmission correspondante est :

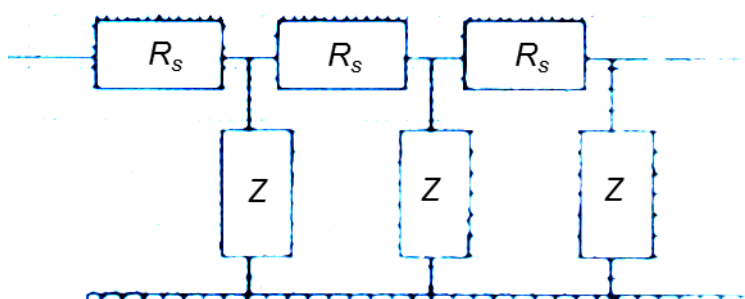


Figure A2-4. Ligne de transmission pour un pore électrochimiquement actif.

En condition semi-infinie ($L \rightarrow \infty$), (A2-14) indique que $Z_0 \rightarrow \sqrt{R_s Z}$. Comme la résistance de l'électrolyte est un scalaire (un conducteur ohmique n'entraînant pas de déphasage), le comportement de $\sqrt{R_s Z}$ est identique à celui de \sqrt{Z} seul et le déphasage de l'impédance d'électrode, Z_0 , devient donc la moitié de celui dans le pore, Z , qu'on mesurerait pour une électrode plane. Par conséquent, on observe, à la fois, des angles de 45° à HF (tangentes obliques au démarrage des demi-cercles correspondant à la SEI et au transfert de charge / double couche) et un angle de $22,5^\circ$ à BF pour l'impédance de diffusion de type Warburg.

En résumé, lorsque les pores « électrochimiquement actifs » se comportent comme étant semi-infinis, le diagramme de Nyquist de l'électrode poreuse devient « la racine carrée » (aplatissement général) de son équivalent pour la même électrode plane (Figure A2-5).

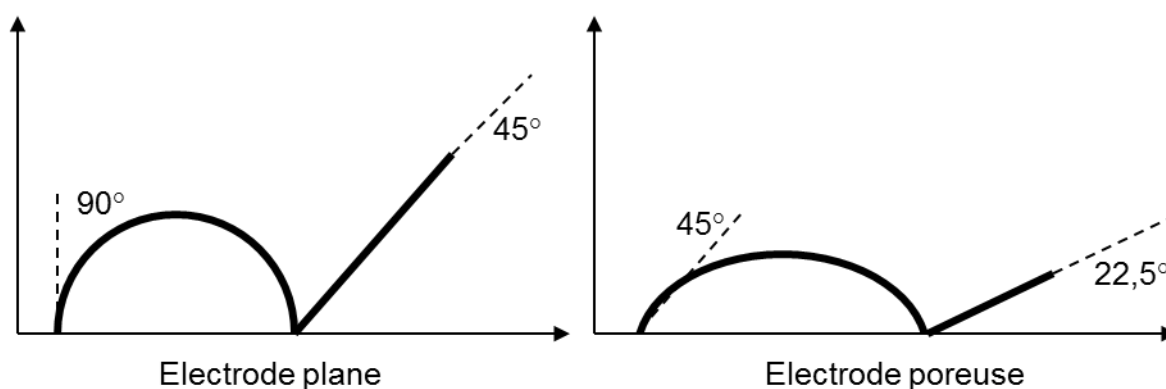


Figure A2-5. Diagrammes de Nyquist pour une électrode plane et une électrode poreuse en considérant que les pores sont électrochimiquement actifs.

2) Le pore est « électrochimiquement inactif »

Le transfert de charge et la capacité de double couche ne sont plus distribués dans les pores (on peut considérer qu'ils sont uniquement portés par l'interface électrolyte libre / électrode), de sorte que Z rend compte uniquement de la polarisation de l'interface électrolyte confiné / électrode.

Si $Z = CPE_x = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$ (on considère l'interface électrode / électrolyte confiné comme totalement bloquante), le circuit électrique de la ligne de transmission est alors :

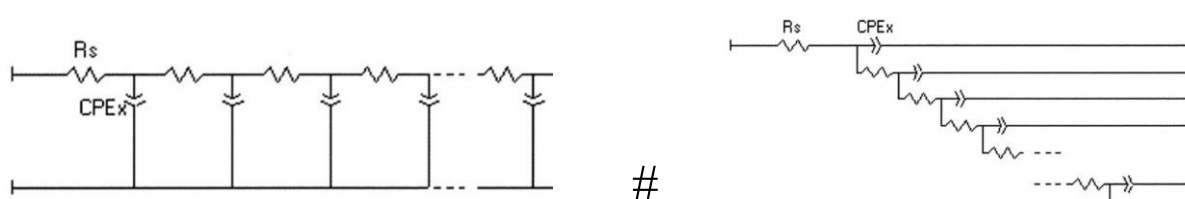


Figure A2-6. Circuit électrique d'une ligne de transmission où les pores sont considérés comme électrochimiquement inactifs.

En condition semi-infinie (pour rappel, $L \rightarrow \infty$) et avec $\alpha = 1$ (CPE_x est un condensateur plan), le pore se comporte comme un élément de Warburg, avec un déphasage de 45° entre le potentiel et le courant. Ce comportement n'est pas surprenant si on considère l'analogie entre notre circuit électrique équivalent (pour un pore) et celui d'une diffusion plane (ligne de transmission R/C).

○ *Modèle limite 2 : R_s et Z dépendent de la distance dans le pore x*

Afin de simplifier la modélisation, nous considérons un profil de concentration axial. Négliger la diffusion radiale par rapport à l'axe principal du pore est justifié pour des pores étroits sans convection forcée.

Dans ce cas, la loi de Fick permet l'écriture d'un profil de diffusion unidirectionnel selon :

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} - KC \quad (\text{A2-15})$$

Où C est, ici, la concentration en ions lithium dans le pore ; D , le coefficient de diffusion des ions lithium et K représente une constante de réaction pseudo-homogène associée à la « consommation » d'ions lithium mobiles, *i. e.* à l'immobilisation d'ions lithium à travers l'accumulation de SEI).

Dans un pore, les conditions aux limites imposent :

$$\begin{aligned} x = 0 & \quad C(x) = C_0 \\ x = L & \quad \frac{dC}{dx} = 0 \end{aligned}$$

De sorte qu'en conditions stationnaires :

$C(x)$ ne dépend pas du temps et l'équation (A2-15) donne :

$$C(x) = C_0 \frac{\cosh\left[\sqrt{\frac{K}{D}}(x-L)\right]}{\cosh\left(\sqrt{\frac{K}{D}}L\right)} \quad (\text{A2-16})$$

Le flux d'ions lithium dans le pore peut ainsi être exprimé par :

$$J = -D \left(\frac{dC}{dx} \right) = C_0 \sqrt{KD} \tanh\left[\sqrt{\frac{K}{D}}L\right] \quad (\text{A2-17})$$

Et le courant d'équilibre est donc :

$$I = F.J = FC_0 \sqrt{KD} \tanh\left[\sqrt{\frac{K}{D}}L\right] \quad (\text{A2-18})$$

En condition semi-infinie (toujours, $L \rightarrow \infty$), d'après l'équation (A2-18), on peut exprimer la profondeur de pénétration maximale des ions lithium, λ , sous courant imposé I_0 :

$$\lambda = \sqrt{\frac{D}{K}} = \frac{FC_0 D}{I_0} \quad (\text{A2-19})$$

A présent, en conditions non stationnaires, *i. e.* quand la concentration en lithium dans le pore dépend du temps (selon la loi de Fick), la réponse à une faible perturbation sinusoïdale, $e = e_0 \sin(\omega t)$, peut être exprimée à partir du développement de Taylor, appliqué à l'équation (A2-15), limité aux termes du premier ordre :

$$\frac{d\Delta C}{dt} = D \frac{d^2 \Delta C}{dx^2} - K \Delta C - \frac{dK}{de} C(x) \Delta e = j\omega \Delta C \quad (\text{A2-20})$$

Keddam *et al*⁴¹⁶ ont montré, que, dans des conditions particulières, l'impédance, Z_0 , d'un pore devient alors :

$$(Z_0)^{-1} = \frac{dK}{de} FC_0 \sqrt{\frac{D}{K}} \tanh\left(\sqrt{\frac{K}{D}} L\right) + \frac{K \frac{dK}{de} FC_0}{j\omega} \left[\sqrt{\frac{D}{K+j\omega}} \tanh\left(\sqrt{\frac{K+j\omega}{D}}\right) - \sqrt{\frac{D}{K}} \tanh\left(\sqrt{\frac{K}{D}}\right) \right] \quad (\text{A2-21})$$

Le circuit électrique de la ligne de transmission devient :

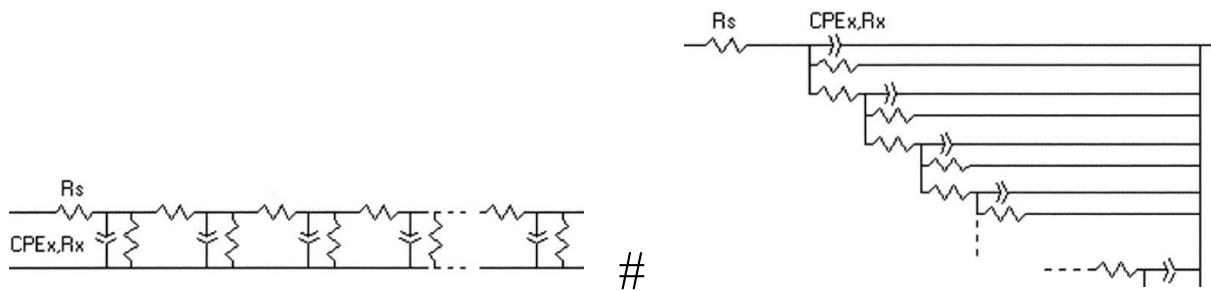


Figure A2-7. Circuit électrique d'une ligne de transmission où la concentration en ions lithium n'est pas constante suivant l'axe du pore.

En condition semi-infinie ($L \rightarrow \infty$), avec $K \neq 0$ et avec $\alpha = 1$ (CPE_x est un condensateur plan), il est intéressant de remarquer que le pore se comporte maintenant comme un circuit R//C (la

⁴¹⁶ Keddam, M. ; Rakotomavo, C. ; Takenouti, H. *J. Applied Electrochem.* **1984**, 14, 437

contribution de la diffusion axiale apparaît notamment comme un demi-cercle en représentation de Nyquist) puisque : $\lim_{\omega \rightarrow \infty} (Z_0) = R_{HF}$ et $\lim_{\omega \rightarrow 0} (Z_0) = R_{BF}$.

Cependant, la constante de réaction pseudo-homogène, K , doit être très faible dans notre cas (peu d'ions lithium « consommés » à travers la formation de la SEI puisque l'efficacité coulombique reste supérieure à 99%, même après cyclages prolongés), de sorte qu'on peut supposer que $\lim_{K \rightarrow 0} (R_x) = \infty$ (dans le circuit équivalent correspondant) et on retrouve finalement le premier modèle (avec paroi de pore bloquante).

➤ Analyse des spectres SIE expérimentaux et confrontation avec les modèles proposés

En fin de délithiation (paragraphe III-3-8)

D'un point de vue expérimental, notre système est certainement entre les deux conditions : faible courbure du domaine de Warburg classique, comme dans le modèle limite 1 / pore inactif, avec une propension à devenir résistant au cours du vieillissement, comme dans le modèle 2. Par souci de simplification, nous avons choisi d'affiner les données expérimentales avec le premier modèle, puisque les valeurs expérimentales enregistrées semblent plutôt indiquer des pores principalement bloquants, avec $Z = CPE_x = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$. Enfin, l'impédance

de bout de ligne (interface électrode / collecteur) est choisie comme un élément non infini ($Z_{boundary} = CPE_t = \frac{1}{Q_t(j\omega)^\alpha}$) afin de prendre en compte la dispersion fréquentielle à BF.

$Z_{boundary}$ est placé à la fin du canal résistif (associé à l'électrolyte confiné), de sorte que $Z_{boundary}$ n'est ni en parallèle, ni en série avec la ligne de transmission. Dans ce cas, $Z_{boundary}$ ne modifie pas la réponse HF de la ligne de transmission (comportement du pore), qui reste entièrement définie par les propriétés volumiques⁴¹⁷. En conséquence, le schéma électrique équivalent rendant compte de la nature poreuse de l'électrode négative, étudiée en fin de délithiation, est :

⁴¹⁷ Bisquert, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 4185

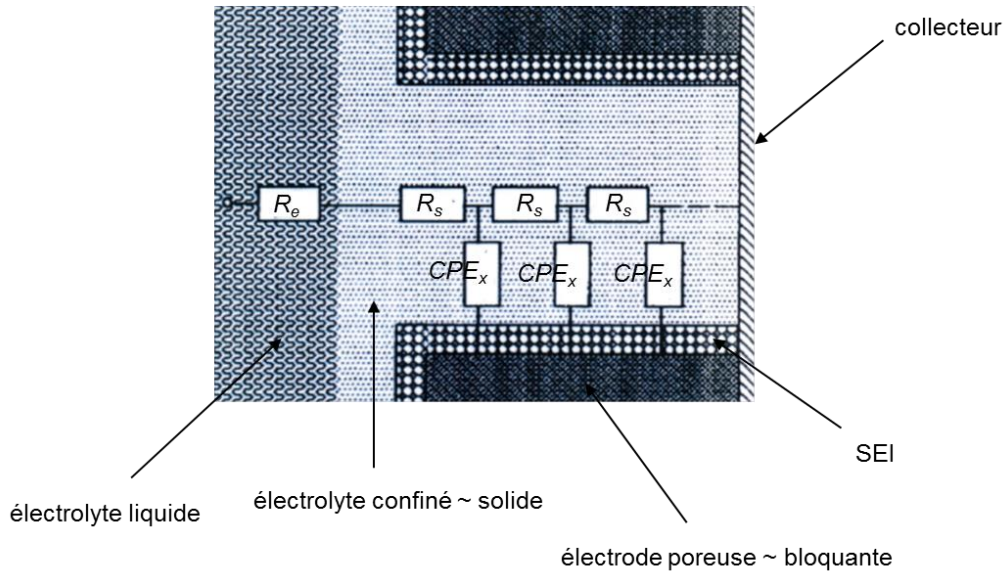


Figure A2-8. Ligne de transmission pour la modélisation utilisée en fin de délithiation.

Lors de la mesure d'impédance, la profondeur de pénétration du signal AC, μ , peut être estimée grâce à De Levie⁴¹⁸ :

$$\mu = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{r}{\omega \rho C_p}} = \lambda \quad (\text{A2-22})$$

Où r est le rayon du pore (considéré comme cylindrique) ; ρ la résistivité de l'électrolyte ; et C_p est la capacité du pore.

En supposant que $\mu = \lambda$, cette dernière expression (A2-22) donne, dans le domaine de diffusion ($0,01 \text{ Hz} < f < 1 \text{ Hz}$ expérimentalement observé sur les spectres) une information (en utilisant (A2-19)) sur la valeur maximale prise par le coefficient de diffusion du lithium dans l'électrolyte confiné (au sein des pores étroits). Ainsi, avec un diamètre de pore moyen de $1 \mu\text{m}$ (résultats expérimentaux obtenus après 10 cycles, cf. Figures III-30 et III-34), $D \sim 10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, ce qui est 10^4 fois plus petit qu'en électrolyte liquide « frais » ($\rho = 93,5 \Omega.\text{cm}$ à 25°C ⁴¹⁹ et $D \sim 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ⁴²⁰) et justifie tout à fait son observation claire en impédance. Après 100 cycles, en faisant l'hypothèse que la résistivité de l'électrolyte confinée est celle de la SEI

⁴¹⁸ *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, De Levie, R. vol. 6, Wiley Interscience Ed. New York, **1967**

⁴¹⁹ Schmidt, M. ; Heider, U. , Kuehner, A. ; Oesten, R. ; Jungnitz, M. ; Ignatev, N. ; Sartori, P. *J. Power Sources* **2001**, 97-98, 557

⁴²⁰ Ole Valoen, L. ; Reimers, J. données obtenues de E-one Moli Energy (Canada)

($\rho = 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ à 25°C , calculé à partir de R_{SEI}), cela conduit à une estimation du coefficient de diffusion des ions lithium maintenant inférieure à $10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

En fin de lithiation (paragraphe IV-2-2-4)

Le modèle 1 / pore électrochimiquement actif, semble davantage correspondre à ce qui est expérimentalement observé (aplatissement générale des spectres). En conséquence, le schéma électrique équivalent rendant compte de la nature poreuse de l'électrode est cette fois :

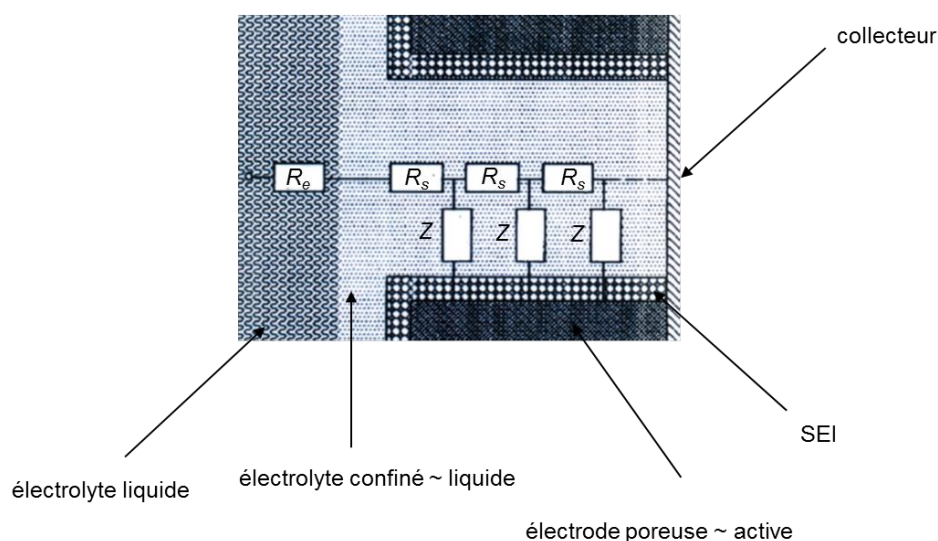


Figure A2-9. Ligne de transmission pour la modélisation utilisée en fin de lithiation.

Bilan général

La respiration de l'électrode, au cours des cycles de charge – décharge, et, notamment, la rétraction (charge) et l'expansion (décharge) qui y sont associées paraissent responsables des variations impédancémétriques observées.

Au cours de la décharge, l'expansion laisse l'électrolyte liquide pénétrer au cœur du matériau et imprégner les pores de sorte que les réactions interfaciales et la diffusion se retrouvent distribuées dans les porosités, ouvertes et actives.

Inversement, au cours de la charge, la rétraction fait ressortir l'électrolyte du cœur de l'électrode (le transfert de charge et la double couche sont rapportées au seul contact « extérieur » électrolyte liquide/surface d'électrode en contact), assèche et colmate les porosités qui deviennent majoritairement fermées et inactives (bloquantes).

Finalement, les modèles de ligne de transmission modifiés (dérivés de celui de De Levi), présentés ici, mettent en évidence que la diffusion peut jouer un rôle primordial dans les électrodes poreuses (contribue notamment à une polarisation notable à basses fréquences, $f < 1$ Hz) et démontrent clairement que l'impédance faradique associée (due au profil de concentration qui se crée dans le pore) reste essentiellement résistive / capacitive.

Résumé / Abstract

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit portent sur l'étude d'électrodes de silicium, matériau prometteur pour remplacer le graphite en tant que matériau actif d'électrode négative pour accumulateur Li-ion. Les mécanismes de (dé)lithiation du silicium sont d'abord étudiés, par Spectroscopie des Electrons Auger (AES). En utilisant cette technique de caractérisation de surface, qui permet d'analyser les particules individuellement dans leur environnement d'électrode, nos résultats montrent que la première lithiation du silicium s'effectue selon un mécanisme biphasé $\text{cr-Si} / \text{a-Li}_{3,1}\text{Si}$ tandis que les processus de (dé)lithiation suivants apparaissent complètement différents et sont du type solution solide. Ces mécanismes d'insertion / désinsertion du lithium conduisent à des variations volumiques importantes des particules de matériau actif lors du cyclage, à l'origine d'une détérioration rapide des performances électrochimiques. En combinant plusieurs techniques de caractérisation, les mécanismes de dégradation d'une électrode de silicium sont étudiés au cours du vieillissement. En utilisant en particulier la spectroscopie d'impédance électrochimique et des analyses par porosimétrie mercure, une véritable dynamique de la porosité de l'électrode est mise en évidence lors du cyclage. Un modèle de dégradation, mettant en cause principalement l'instabilité de la Solid Electrolyte Interphase (SEI) à la surface des particules de silicium, est proposé. Pour tenter de stabiliser cette couche de passivation et ainsi améliorer les performances électrochimiques des électrodes de silicium, l'influence de deux paramètres est étudiée : l'électrolyte et le « domaine de lithiation » du silicium, ce dernier paramètre étant associé à l'évolution de la composition du matériau actif lors du cyclage. A l'issue de ces travaux, des performances prometteuses sont obtenues pour des accumulateurs Li-ion comprenant une électrode de silicium.

Mots-clés : accumulateurs Li-ion, silicium, spectroscopie des électrons Auger, mécanismes de (dé)lithiation, mécanismes de dégradation, porosité, spectroscopie d'impédance électrochimique, FEC, préliithiation

The work presented here focuses on electrodes made of silicon, a promising material to replace graphite as an anode active material for Li-ion Batteries (LIBs). The first part of the manuscript is dedicated to the study of silicon (de)lithiation mechanisms by Auger Electron Spectroscopy (AES). By using this technique of surface characterization, which allows investigating individual particles in their electrode environment, our results show that the first silicon lithiation occurs through a two-phase region mechanism $\text{cr-Si} / \text{a-Li}_{3,1}\text{Si}$, whereas the following (de)lithiation steps are solid solution type process. Upon (de)alloying with lithium, silicon particles undergo huge volume variations leading to a quick capacity fading. By combining several techniques of characterization, the failure mechanisms of a silicon electrode are studied during aging. In particular, by using electrochemical impedance spectroscopy and mercury porosimetry analyses, an impressive dynamic upon cycling of the electrode porosity is shown. A model, which mainly attributes the capacity fading to the Solid Electrolyte Interphase instability at the silicon particles surface, is proposed. To try to stabilize this passivation layer and thus improve silicon electrodes electrochemical performances, the influence of two parameters is studied: the electrolyte and the “lithiation domain” of silicon; the latter is associated with the evolution of the active material composition upon cycling. Finally, by using these last results, promising performances are obtained for silicon electrode containing LIBs.

Key words: Li-ion batteries, silicon, Auger electron spectroscopy, (de)lithiation mechanisms, failure mechanisms, porosity, electrochemical impedance spectroscopy, FEC, preloading